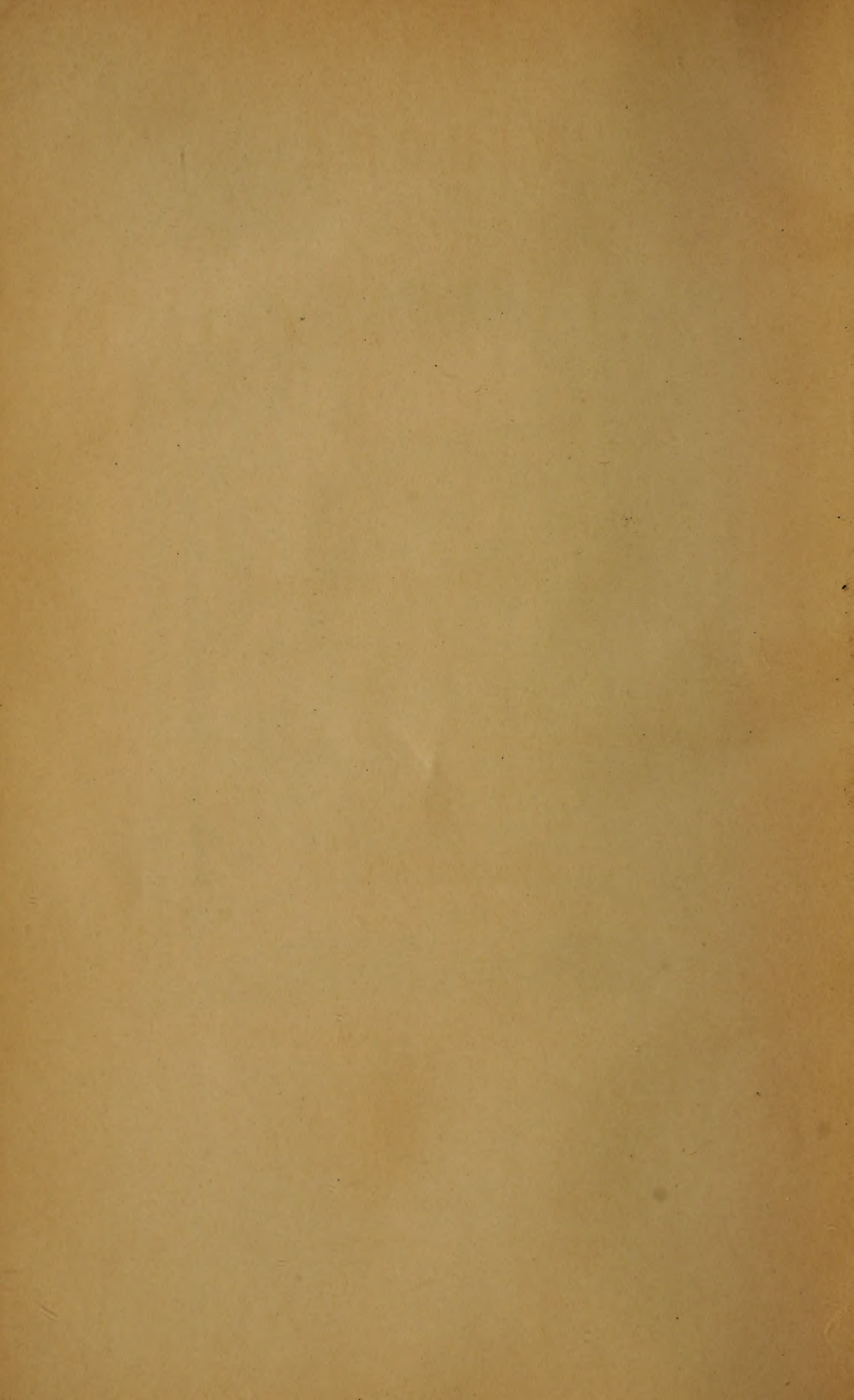
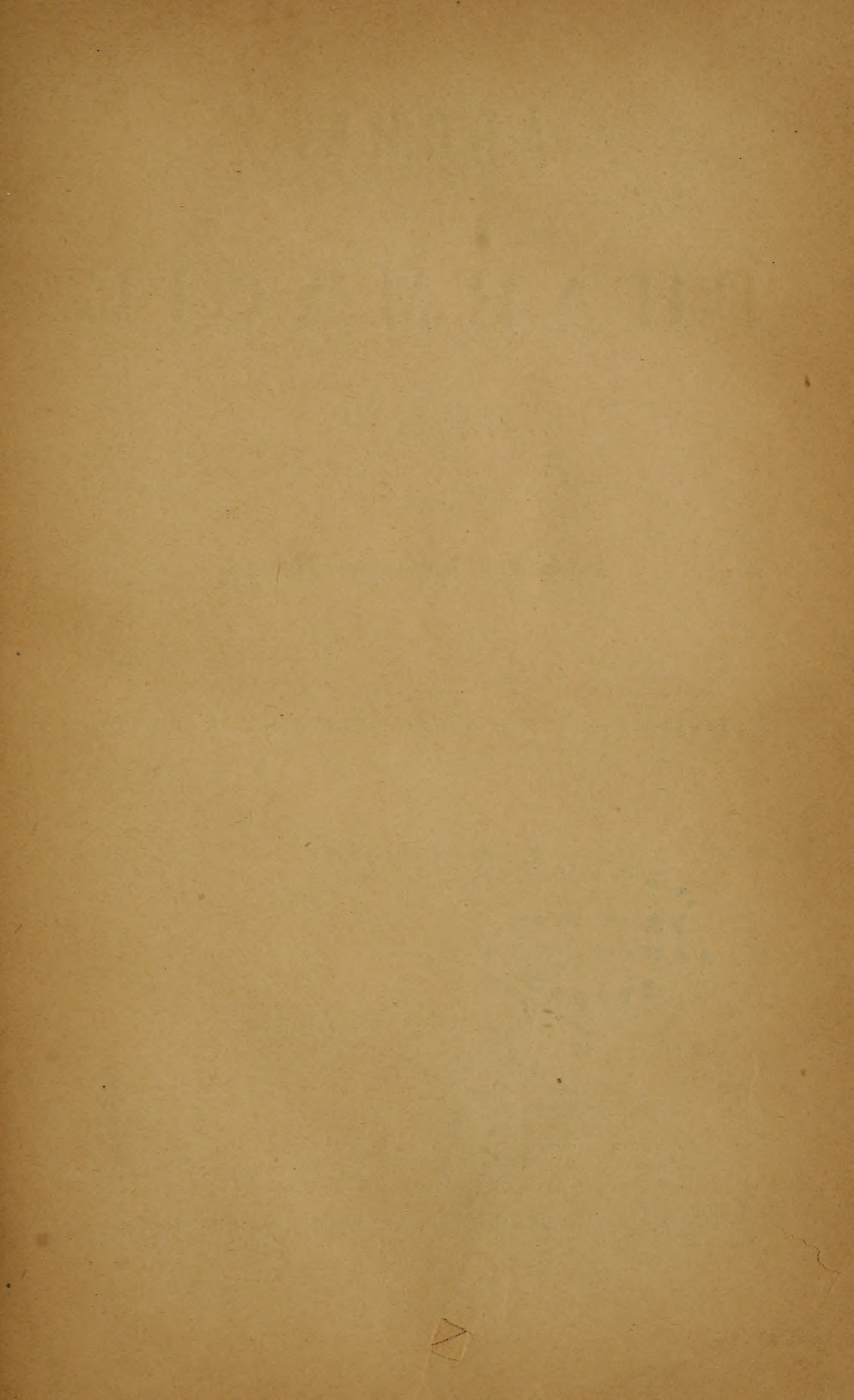








ARCHIV

DER

PHARMACIE.

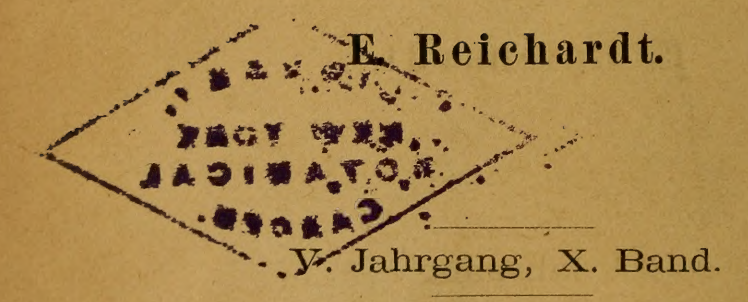
Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von



E. Reichardt.

V. Jahrgang, X. Band.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1878.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Dritte Reihe, XIII. Band.

Der ganzen Folge CCXIII. Band.

Herausgegeben

vom

Directorium des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.

---

57. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1878.

ARCHIV DER PHARMACIE.

10. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

1. Einige Notizen über Theobromin.

Nach Untersuchungen der Herren O. Donker und C. Treumann zusammengestellt von Dragendorff.

Durch die in meinem Laboratorium ausgeführte Arbeit Trojanowsky's „Ein Beitrag zur pharmacognostischen und chemischen Kenntniss des Cacaos.“ (Dissert. Dorpat 1875, vergl. auch im Archiv f. Pharm. Bd. 210. p. 30) wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Cacaopflanze nicht nur in ihren Cotyledonen, sondern auch in den Saamenschaalen Theobromin enthält, und dass das Procentverhältniss in letzteren nicht allzusehr von demjenigen der Cotyledonen abweicht. Da nun die Cortex Cacao zu ca. 36 Pf. pro Kilo eingekauft werden kann, während ganze Cacaosaamen (Guayaquil) mit 3 M. 20 Pf. und die Cacao expressa, welche sonst zweckmässig zur Darstellung des Theobromins verwendet werden kann, mit ca. 3 M. 40 Pf. bezahlt werden, so war zu untersuchen, ob nicht auf Grund obiger Erfahrungen eine billigere Methode der Darstellung für Theobromin erlangt werden könne. Ich liess desshalb durch Herrn Stud. pharm. Donker zunächst einen Versuch in folgender Weise ausführen.

5 Kilo Cacaoschaalen wurden dreimal mit destillirtem Wasser ausgekocht und jedesmal noch heiss scharf ausgepresst. Die colirten Auszüge wurden mit soviel bas. Blei-

acetat versetzt, bis dieses keinen Niederschlag mehr bewirkte (verbraucht ca. 7 Kilo Bleiessig.)[1] Das Präcipitat wurde nach 24 Stunden abfiltrirt und in das Filtrat zur Entfernung des Bleiüberschusses Schwefelwasserstoff geleitet. Nach Beseitigung des Schwefelbleiniederschlages wurde eingedampft, später nochmals ausgeschiedener Schwefel abfiltrirt und dann nach Zusatz von Magnesia im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde fein gepulvert, mit 80procentigem Alkohol 3 mal ausgekocht. Die heiss filtrirten Weingeistauszüge wurden abdestillirt, bis eine fast syrupöse Flüssigkeit vorlag, welche während 24stündigem Stehen im Eiskeller reichlich Krystalle absetzte. Diese Krystalle wurden gesammelt, mit wenig Wasser abgewaschen, wiederum in siedendem Alkohol gelöst und zur Krystallisation gebracht, wodurch eine fast farblose Masse resultirte, welche auf dem Platinblech bis auf bemerkbare Aschenmengen verbrannte. Die Ausbeute betrug 7,4 g., wozu noch 1 g. unreines Alkaloïd, welches in den Mutterlaugen obiger Krystallisationen zurückgehalten war, kam.

Ich kann nicht leugnen, dass ich eine grössere Ausbeute erwartet hatte. Da ich vermuthen musste, dass bei der Bearbeitung ein Verlust vorgekommen sei, so liess ich einen zweiten Versuch durch Herrn stud. pharm. Treumann ausführen, bei welchem der Verbrauch von bas. Bleiacetat auf das möglichste Minimum reducirt[2] und die Entfernung des Bleiüberschusses aus dem Filtrate durch Schwefelsäure bewerkstelligt wurde.

Auf 4—5 Kilo Cacaoschaalen wurden verbraucht 4,5 Kilo Bleiessig (930 g. Bleiacetat und 312 g. Bleioxyd.) Das Volum der Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlages betrug ca. 60 Lit. Um eine bessere Sedimentirung des Bleisulfates zu erreichen, wurden derselben vor Zusatz der Schwefelsäure einige C.C. Gelatinelösung zugesetzt; die Schwefelsäure aber nur in der Menge angewendet, dass Methylviolett einen

1) Aus 2 Kilo Bleiacetat und 0,7 Kilo Bleioxyd.

2) Bei dem ersten Versuche war ca. 1/4 des Bleis als Schwefelblei entfernt worden (620 g. PbS.)

geringen Ueberschuss anzeigte. Nach dreitägigem Stehen hatte sich das Sulfat abgesetzt und konnte die Flüssigkeit filtrirt werden.

Das Filtrat wurde auf ca. 8 Lit. verdunstet, dann mit Magnesiumcarbonat neutralisirt, weiter concentrirt und endlich nach Zusatz überschüssiger Magnesia usta ausgetrocknet. Diesmal wurde der gepulverte Rückstand viermal mit Weingeist von 80% ausgekocht und aus den Tincturen in obenbeschriebener Weise unreines Theobromin erhalten. Die Reinigung desselben wurde hier in Wasserlösung, welche mit gereinigter Thierkohle behandelt wurde, ausgeführt. Die Ausbeute war bedeutend besser, da 13,5 g. eines völlig farblosen, deutlich krystallinischen Präparates erlangt wurden. Auch qualitativ hatte dies zweite Präparat Vorzüge vor dem ersteren, weil es fast gar keine Aschensubstanz (0,17%) hatte, während das erst erhaltene 3,6% Asche enthielt, welche weitere Reinigung nothwendig machten. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass bei dem ersten Versuche, namentlich durch das Schwefelblei, grössere Mengen von Theobromin eingeschlossen worden sind, welche die Differenz grösstentheils erklären.

Die Materialkosten für das Theobromin des zweiten Versuches berechnen sich folgendermaassen:

4,5 Kilo Cortex Cacao	1 M.	62 Pf.
0,94 Kilo Plumbum aceticum venale	-	94 Pf.
0,3 Kilo Lithargyrum pulveratum	-	30 Pf.
1 Kilo Alkohol (Verlust)	1 M.	-
8 g. Carbo animalis dep. Magnesia, Acidum sulfuricum etc.	-	50 Pf.
Summa:	4 M.	36 Pf.

Theobromin finde ich im neuesten Vorzugs-Preis-Courant von Trommsdorff mit 19 M. pro Decag. und mit 2 M. 10 Pf. pro Grm. notirt. Nach ersterem Ansatze hätte die erzielte Ausbeute einen Verkaufswerth von 25 M. 65 Pf., nach letzterer von 28 M. 35 Pf. Ich glaube wohl, dass unter diesen Umständen die Arbeit ganz gut bezahlt und dass desshalb die Darstellung aus Cacaoschaalen befürwortet werden kann,

Dass das isolirte Alkaloïd in der That Theobromin war, beweisen zunächst die von Herrn Treumann ausgeführten Elementaranalysen. Es wurden gefunden in bei 110° getrockneter Substanz des Donker'schen Versuches

	C	H	N	O
I.	46,44 %.	4,78 %.	—	—
II.	46,91 -	5,10 -	—	—
III.	—	—	31,82 %.	—
IV.	—	—	30,62 -	—
	—	—	—	17,17 %.
Mittel	46,68 %.	4,94 %.	31,21 %.	17,17 %.

Die Substanz der Treumann'schen Darstellung (aschenfrei) ergab:

	C	H	N	O
I.	45,21 %.	4,49 %.	—	—
II.	—	—	31,26 %.	—
	—	—	—	19,04 %.
	45,21 %.	4,49 %.	31,26 %.	19,04 %.

Die Formel $C^7 H^8 N^4 O^2$ verlangt 46,67 % C., 4,44 % H., 31,11 % N und 17,78 % O.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 3 Versuchen zwischen 1,39 % und 1,60 %, als sie auf 110° erwärmt wurde. Das aus ammoniakalischer Lösung gefällte Theobrominsilber enthielt in 0,3015 g. 0,114 g. Silber, d. h. auf 1 Aeq. = 180 Th. Theobromin 1 Aeq. = 108 Th. Silber. Es gab beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern ein Sublimat von Theobromin. Auch das Theobromin selbst konnte zwischen Uhrgläsern sublimirt werden, wobei einigemale gut ausgebildete Krystalle erhalten wurden. Letztere zeigten die schon früher von anderen Autoren beschriebenen rhombischen Formen.

Sodann hat Herr Treumann sich davon überzeugt, dass das erhaltene Theobromin die bekannte Murexidfarbe beim Austrocknen mit Chlorwasser und späterer Einwirkung von Ammoniak lieferte. Hierauf musste besonders Rücksicht genommen werden, weil Trojanowsky in seiner Dissertation (p. 33) mittheilt, dass er bei einigen Theobrominsorten,

namentlich dem nach der Methode Mitscherlich's dargestellten, diese Reaction nicht erhalten konnte. Auch Donker konnte mit seinem Präparate die Rothfärbung nicht beobachten und mir selbst misslang einige Male mit gerade vorliegenden Theobrominproben die Reaction. Die Ursache hierfür konnte entweder darin zu suchen sein, dass in den Cacaosaamen neben dem Theobromin ein zweites Alkaloïd vorkomme und es wäre dann wieder zu fragen gewesen, findet sich nicht etwa neben Theobromin, welches die Murexidreaction nicht giebt, eine Spur Caffeïn, welches sie liefert, oder enthalten die Cacaosaamen etwa neben Theobromin, welches in Murexid übergeführt werden kann, ein zweites Alkaloïd, welches dazu nicht geeignet ist. Dass nach den Elementaranalysen dieses zweite eventuell vorhandene Alkaloïd isomer oder nahe übereinstimmend mit dem Theobromin sein musste, machte mir den Gegenstand besonders interessant.

Ich liess desshalb Herrn Treumann eine grössere Versuchsreihe darüber ausführen, unter welchen Umständen das Theobromin am sichersten die Murexidreaction giebt und nachdem hierüber Klarheit erlangt war, liess ich ihn alle uns vorliegenden Theobrominproben, sowohl diejenigen, mit welchen früher die Murexidprobe gelungen war, als diejenigen mit denen Trojanowsky, Donker und ich selbst sie nicht erhalten hatten, prüfen. Das Resultat war, dass

1) die Murexidprobe am Besten gelingt, wenn man die Chlorwasserlösung des Theobromins so schnell wie möglich und nicht unter 100° verdunstet,

2) dass unter diesen Umständen die Menge des Chlorwassers innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann,[1]

---

1)

Angewandtes Theobromin.	Chlorwasser.	Auf 1 g. Theobromin berechnet. Chlor.	Resultat.
1 Theil.	25 Theile.	0,0908 g.	deutliche Reaction.
-	50 -	0,1816 -	sehr deutl. Reaction.
-	80 -	0,2905 -	sehr intensive React.
-	100 -	0,3631 -	- - -
-	125 -	0,4538 -	- - -
-	150 -	0,5446 -	- - -

3) dass wenn man die in 1 angegebene Bedingung erfüllt, alle uns vorliegenden Theobrominproben die Reaction geben.

Es ist demnach kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass nach den erwähnten Methoden aus der Cacao mehr wie ein Alkaloïd isolirt wird.

Herr Treumann hat auch einige Versuche über Löslichkeitsverhältnisse des Theobromins ausgeführt. Unter Anwendung des von O. Meyer in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 8. p. 998. empfohlenen Apparates fand Herr Treumann 1, für Wasser von 100⁰ die Löslichkeit resp.

I wie 1 : 147
II - 1 : 150

Mittel 1 : 148,5

2) für Wasser von 17⁰ wie 1 : 1600

3) für siedenden absoluten Alkohol resp.

Angewandtes Theobromin.	Chlorwasser.	Auf 1 g. Theobromin berechnet. Chlor.	Resultat.
1 Theil.	200 Theile.	0,7262 g.	sehr intensive React.
-	300 -	1,0893 -	- - -
-	375 -	1,3614 -	- - -
-	500 -	1,8155 -	- - -
-	625 -	2,2694 -	- - -
-	750 -	2,7233 -	- - -
-	875 -	3,1772 -	- - -
-	1000 -	3,6311 -	- - -
-	1125 -	4,0849 -	- - -
-	1250 -	4,6296 -	- - -
-	1500 -	4,6296 -	- - -
-	1775 -	5,4466 -	- - -
-	2250 -	6,4453 -	- - -
-	2812 -	8,2608 -	- - -
-	3375 -	10,2107 -	schwache Reaction.
-	3750 -	12,3457 -	- -
-	4690 -	13,7073 -	- -
		17,0298 -	keine Reaction,

I wie 1 : 440
II wie 1 : 390
III wie 1 : 430
IV wie 1 : 430

Mittel 1 : 422,5

4) für abs. Alkohol von 17° wie 1 : 4284.

Dass Theobromin in siedendem Weingeist von 80 % leichter wie in siedendem absolut. Alkohol löslich ist, bestätigt auch Herr Treumann;

5) für siedendes Chloroform fand Herr Treumann die Löslichkeit wie 1 : 105 %.

Das erhaltene Theobromin gab ferner mit Phosphormolybdänsäure einen amorphen gelben, mit Kaliumwismuthjodid einen rothen Niederschlag mit Anfängen von Krystallisation.

---

2) Analyse der Zwiebeln von Erythronium dens canis L.

Es ist bekannt, dass die Zwiebeln des Erythronium dens canis L. einerseits von fast allen Völkerschaften Sibiriens als Nahrungsmittel, ja als Lieblingsspeise in der ersten Frühjahrszeit gebraucht werden und dass dieselben andererseits als kräftig wirkendes Aphrodisiacum, als Mittel gegen Eingeweidewürmer und Kolik und sogar gegen Epilepsie empfohlen worden sind.[1] Durch die Güte des Herrn Medicinalinspectors Dr. Duhmborg in Barnaul kam ich in den Besitz einer Anzahl dieser, in Sibirien Kandyk genannten Zwiebeln, von denen ich einen Theil zu einer chemischen Untersuchung verwendet habe. Die folgenden Mittheilungen haben den Zweck, über die wesentlichen Resultate meiner Analyse zu berichten.

Die mir vorliegende Probe stellt die von den äusseren Tegumenten befreiten Zwiebeln der genannten Pflanze dar: länglich, nach unten in eine Spitze auslaufende, nach oben

---

1) Vergl. Rosenthal Synopsis plantar. diaphoric. p. 86.

abgerundete, meistens etwas gebogene Massen, welche auf dem Querschnitt fast stielrund erscheinen, ca. 4 Ctm. lang sind und in der Mitte 0,5 Ctm. im Dicken-Durchmesser zeigen. Sie sind ziemlich hart, rein weiss, mehlig und erinnern wohl einigermaassen an einen mit der Wurzel versehenen Zahn. Die histiologischen Verhältnisse sind sehr einfach: ein sehr dünnwandiges Parenchym, dessen Zellen sehr reich an grossen knolligen, schön geschichteten Stärkekörnern sind, bildet die Hauptmasse des Gewebes, in welchem zerstreut (auf dem Querschnitt) rundliche Leitbündel mit einigen centralen Gefässen und mehreren Reihen nicht sehr verdickter Prosenchymzellen beobachtet werden. Auch meine Analyse liefert den Beweis für eine verhältnissmässig einfache chemische Zusammensetzung.

I. Die von mir untersuchte lufttrockene Drogue enthielt 9,405 % Feuchtigkeit und gab 1,169 % Aschensubstanzen; in letzteren 0,28 % Phosphorsäure (P^2O^5) d. h. 24 % vom Gewichte der Asche.

II. a. 2 g. der möglichst fein gepulverten Drogue verloren an Petroleumäther 0,0027 g., grösstentheils ein weiches Fett = 0,135 %.

b. Die durch Petroleumäther erschöpfte Masse gab an wasser- und alkoholfreien Aether 0,0225 g. = 1,125 % einer weichen harzigen Masse ab, welche sich in conc. Schwefelsäure anfangs braun löst, später aber eine dauernd tief und schön kirschroth gefärbte Lösung lieferte.

c. Der in Aether unlösliche Antheil verliert an absolutem Alkohol noch 0,0990 g. = 4,950 % zum allergrössten Theile eine auch in Wasser lösliche, alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirende zuckerartige Substanz — Glucose. Eine Spur beigemengter harziger Substanz wird von conc. Schwefelsäure braun, allmählig röthlich gefärbt.

d. Der Rückstand von c. giebt an Wasser noch 0,5102 g. = 25,510 % löslicher Substanzen ab. Diese wurden wieder in möglichst wenig Wasser gelöst, darauf durch 4 Raumth. abs. Alkohol eine amorphe klebrige Substanz niedergeschlagen, welche sich nach länger fortgesetztem Auswaschen in

Alkohol leicht wieder in Wasser löste und beim Kochen alkalische Kupferlösung allmählig reducirte. Ueber die Menge dieser dextrinartigen Substanz giebt III. b. Auskunft.

e. Das Filtrat von d. wurde wiederum eingedampft, der Rückstand in 25 C. C. Wasser gelöst. 6,8 C. C. dieser Lösung reducirten 10 C. C. Fehling'scher Lösung = 9,191 % Glucose (vergl. IV. c.). 12,5 C. C. der Wasserlösung wurde nach Zusatz von 10 % off. Salzsäure 1 Stunde unter Rückflusskühlung gekocht (Volum 13,5 C. C.). Von dieser Flüssigkeit genügten 3,5 C. C. zur Reduction von 10 C. C. Fehling'scher Lösung = 10,095 % eines in Wasser löslichen leicht Glucose liefernden Kohlehydrates, oder falls dasselbe der Formel $C^6H^{10}O^5$ entspräche (lösliche Modification der Arabinsäure?), 9,085 %.

III. a. Als 2 g. direct bei gewöhnlicher Temperatur einer mehrtägigen Extraction mit abs. Alkohol unterworfen wurden, nahm dieser 0,1024 g. = 5,120 % auf. 0,0193 g. derselben = 0,965 % waren nicht im Wasser löslich und entsprachen in jeder Beziehung dem in II. b. beschriebenen Harze. Das Mittel aus II. b. und III. a. beträgt 1,045 %. Der in Wasser lösliche Antheil enthielt keine Gerbsäure und bestand fast ausschliesslich aus der in II. c. beschriebenen Glucose, welche bei diesem Versuche zu 4,651 % gefunden wurde. Das Mittel aus II. c. und III. a. macht 4,801 % aus.

b. Der in Alkohol unlösliche Theil verlor an Wasser bei 24 stündiger Maceration 0,5022 g. = 25,110 % (Mittel aus I. c. und III. b. 25,310 %). Als der Wasserauszug verdunstet und in einigen Tropfen Wasser wiedergelöst worden war, fällte die 6 fache Menge absoluten Alkohols 0,0788 g. mit 0,0110 g. Aschensubstanz = 3,390 % einer dextrinartigen Substanz. Saponin liess sich in diesem Niederschlage nicht nachweisen; der grössere Theil der in Wasser löslichen Substanzen repräsentirt zuckerartige etc. Materien (conf. II. e.)

c. Der Rückstand von b. wurde mit Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. und Kaliumchlorat 2 Tage macerirt, dann

mit Wasser, später ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt mit abs. Alkohol ausgewaschen. Er lieferte 0,0515 g. Zellstoff = 2,575 %.

IV. a. 5 g. des Pulvers wurden mit 100 C.C. dest. Wasser 24 Stunden unter häufigem Schütteln macerirt, dann absetzen gelassen und unter Vermeidung einer Abdunstung filtrirt.

b. 5 C.C. des Filtrates hinterliessen nach Abzug der Aschensubstanz 0,0689 g. Rückstand, andere 5 C.C. 0,0697 g., Mittel 0,0693 g. = 27,720 %.

c. 20 C.C. des Filtrates von IV. a. wurden mit 60 C.C. absol. Alkohol selbst nach mehrtägigem Stehen nur opalisirend; ein Niederschlag entstand nicht. Als dann dies Gemisch wieder abdestillirt und durch Wasserzusatz auf 20 C.C. gebracht war, entsprachen 3,4 C.C. desselben 5 C.C. Fehling'scher Lösung und bei einem zweiten Versuche 6,85 C.C. 10 C.C. der letzteren, d. h. im Mittel sind gefunden 14,6852 % Glucose. Da von diesen bereits 4,801 % (conf. II. c. u. III. a.) durch Alkohol extrahirt sind, so bleibt für in Wasser gelöste Glucose 9,841 % zu berechnen. In II. e. waren 9,191 % gefunden, das Mittel beträgt 9,516 %.

d. Ein Versuch aus 20 C.C. des Wasserauszuges von IV. a. durch Kochen unter Zusatz von Chlornatrium und etwas Essigsäure Pflanzenalbumin zu fällen, ergab nur eine Spur (0,0002 g.) desselben, ein zweiter Versuch mit 60 C.C. eines andern ähnlich dargestellten Auszuges lieferte 0,0007 g. = 0,011 %.

e. 20 C.C. des Auszuges von IV. a. gaben mit neutr. Bleiacetat 0,0187 g. Niederschlag mit 0,0135 g. Bleioxyd = 0,520 % Pflanzensäuren, nach angestellten qualitativen Untersuchungen grösstentheils Citronen- und etwas Weinsäure. Das Filtrat von obigem Niederschlage wird durch bas. Bleiacetat nicht weiter getrübt. Nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff liefert es, verdunstet, den schon erwähnten Zucker fast farblos als eine syrupöse süssschmeckende Masse.

f. Von den 27,720 % in Wasser löslicher Substanz sind durch Glucose und sonstige zuckergebende Substanz, Dextrin,

Albumin, Pflanzensäuren 27,353 gedeckt; der Rest darf wohl für gleichzeitig in Aether, Alkohol und Wasser lösliche Substanzen, welche bereits anderweitig verrechnet wurden, angesetzt werden.

g. Der in kaltem Wasser unlösliche Antheil des Pulvers (IV. a.) wurde mit 100 C. C. einer einprocentigen Natronlauge 24 Stunden unter häufigem Umschütteln macerirt. 30 C. C. des nach 24 Stunden filtrirten Auszuges wurden mit Essigsäure neutralisirt und mit 90 C. C. eines Alkohols von 95 % Tr. gemengt. Der nach 24 Stunden filtrirte schleimige Niederschlag wog nach Abzug der Aschensubstanz 0,0143 g. = 0,954 % Metarabinsäure.

h. Der Rückstand von IV. g. wurde mit Wasser mehrfach ausgewaschen, dann in 250 C. C. Wasser vertheilt, aufgekocht, wieder auf 40° abgekühlt, mit etwas Diastase versetzt und mehrere Stunden bei 40° digerirt, dann filtrirt. Das Filtrat (250 C. C.) wurde unter Zusatz von 30 C. C. Salzsäure mehrere Stunden unter Rückflusskühlung gekocht, nach dem Erkalten wieder auf 280 C. C. gebracht. 10 C. C. Fehling'scher Lösung entsprachen 4,8 C. C. dieser Flüssigkeit (bei einem zweiten Versuche gleiches Resultat). Demnach gefunden 51,33 % Amylon (siehe auch V.).

i. Das nach der Diastasebehandlung Abfiltrirte von IV. h. wurde nach dem Auswaschen mit 100 C. C. Wasser, dem 1 % Salzsäure zugemischt worden, 24 Stunden macerirt, dann einmal aufgekocht und filtrirt. 50 C. C. des Filtrates gaben nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und nach Zusatz von 150 C. C. Alkohol keinen Niederschlag von Pararabin, sondern nur eine geringe Trübung als deren Ursache ich sehr kleine Mengen vorhandenen Calciumoxalates betrachte.

k. Der in 1 procentiger Salzsäure unlösliche Antheil von IV. c. wurde abfiltrirt und wog 0,1717 g. = 3,434 %. Da nun nach III. c. die Menge des eigentlichen Zellstoffs 2,575 % beträgt, so wären noch 0,859 % für Vasculose, Cuticulose etc. anzusetzen.

V. 5 g. des Zwiebelpulvers wurden mit Alkohol und Wasser kalt erschöpft, der Rückstand in 200 C. C. Wasser

vertheilt und unter Zusatz von 20 C. C. Salzsäure 4 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Das auf 250 C. C. gebrachte Filtrat wurde mit Fehling'scher Flüssigkeit geprüft und es entsprachen bei 2 Versuchen resp. 4,25 und 4,35 C. C. desselben 10 C. C. der letzteren = 51,163 %. Mittel aus IV. h. und V. = 51,247 % Amylon.

VI. Zwei Stickstoffbestimmungen, welche Herr Stud. Reinson ausführte, lieferten resp. 0,830 % und 0,821 % desselben, im Mittel 0,826 %, entsprechend 5,162 % eiweissartige Substanzen, die, wie nach IV. d. vermuthet werden muss, grösstentheils in Wasser unlöslich sind.

VII. Zur Untersuchung auf Bitterstoffe, Alkaloïde etc. wurden 20 g. des Pulvers mit Wasser bei 100° digerirt, die Flüssigkeit mit dreifachem Volum Alkohol gemengt und einige Tage macerirt, dann filtrirt. Das farblose Filtrat wurde nach dem Destilliren mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Letzterer nahm nur geringe Mengen einer fettartigen Substanz auf. Ausschüttelungen mit Benzin und später mit Chloroform lieferten keine glycosidische und alkaloïdischen Substanzen und wenn ich anfangs, wegen der Neigung der Wasserauszüge, zu schäumen, eine geringe Menge eines saponinartigen Körpers erwartet hatte, so war es doch nicht möglich, weitere Beweise für das Vorkommen eines solchen aufzufinden (Saponin hätte in der Chloroformausschüttelung gefunden werden müssen). Die in Aether lösliche Substanz (II. b.), welche in Bezug auf ihre Schwefelsäurereaction allenfalls mit dem Saponin übereinstimmt, konnte, schon weil sie in Aether löslich war, nicht Saponin sein. Höchstens konnte eine in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Substanz von II. c. etwas Saponin enthalten. Sie war aber nur spurweise vertreten. Auch als ich später den Auszug durch Ammoniak übersättigt hatte, konnte ich durch Benzin, Chloroform, Aether etc. kein Alkaloïd ausschütteln, desgleichen nicht, als ich mit schwefelsäurehaltigem Wasser eine neue Portion der Drogue extrahirte und den Ausschüttelungen unterwarf.

Es konnten demnach nur die folgenden Bestandtheile in der Zwiebel des Erythronium dens canis nachgewiesen werden:

Feuchtigkeit (I.)	9,405 %.
Asche[1] (I.)	1,169 -
Zellstoff (III. c.)	2,575 -
Vasculose Cuticulose etc. (IV. k.) . .	0,859 -
Amylon (IV. h. u. V.)	51,247 -
Glucose in abs. Alkohol löslich (II. c. und III. a.)	4,801 -
Glucose im Wasserauszuge nach Alkoholbehandlung (II. e. u. IV. c.)	9,516 -
Kohlehydrat (Arabinsäure?) leicht in Glucose übergehend, in Wasser löslich (II. e.)	9,085 -
Dextrinartige Substanz (III. b.) . . .	3,390 -
Metarabinsäure (IV. g.)	0,954 -
Pflanzensäuren (Citronen- u. Weinsäure) (IV. e.)	0,520 -
Oxalsäure (IV. i.)	Spur.
Albumin (IV. d.)	0,011 - ?
Eiweissartige Substanzen, in Wasser unlöslich (VI.)	5,162 -
Fett (II. a.)	0,135 -
Harz (II. b. u. III. a.)	1,045 -
	99,874 %.

Für diejenigen, welche Betrachtungen über den Nährwerth der frischen Zwiebeln anstellen möchten, bemerke ich, dass die in feuchter Erde aufgeweichten Zwiebeln in 100 Th. 36 Th. Trockensubstanz enthielten.

Bestandtheile, auf welche irgend welche medicinisch verwerthbare Eigenthümlichkeiten der Zwiebel zurückgeführt werden könnten, lassen sich nicht nachweisen, es sei denn, dass — was ich aber vorläufig bezweifeln muss — das in Aether lösliche Harz (II. b.) als ein solcher Bestandtheil anzusehen wäre.

1) Mit 24 % Phosphorsäure.

Ueber Wasserreinigung und Wasseranalysen.

E. Bohlig in Eisenach.

Im Archiv der Pharm. habe ich s. Zeit die chem. Processe, woraus sich eine neue Methode der Wasserreinigung begründet, näher besprochen und besonders darauf hingewiesen, dass bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu 100° Cels. basisch-kohlensaure Magnesia ausserordentlich leicht Gyps, Chlorcalcium etc. zersetzt, ebenso wie in höheren Hitzgraden umgekehrt Magnes. sulfat und kohlensaurer Kalk wieder Gyps und kohlens. Magnesia bildeten, wie in den Dampfkesseln.

Ich habe ferner angegeben, dass beide Processe gleich leicht und glatt verlaufen, so dass die Magnesia unstreitig das billigste und rationellste Wasserreinigungs-Mittel sei. Diese Methode, zu deren Gunsten die Praxis bereits entschieden hat, wurde gleich nach dem Bekanntgeben besonders von Dr. F. Fischer in Hannover angegriffen.

Die abfällige Kritik erging sich zunächst in dem Nachweise, dass meine Wasserreinigung nichts Neues biete, indem schon Mitscherlich erwähnte, dass Magnesia mit Gyps sich umsetze etc.

In meiner damaligen Entgegnung wies ich Fischer nach, dass diese Umsetzung nicht stattfinde, sondern sich nur auf gefällte kohlensaure Magnesia beziehe, diese Thatsache aber bereits um 1780 angegeben werde.

Die Priorität muss somit Bergmann zuerkannt werden.

Wohl aber nehme ich für mich in Anspruch, der erste gewesen zu sein, welcher die vollständige Consequenz dieses Processes gezogen und in Folge dessen die grosse Bedeutung desselben im Naturhaushalt bestimmt nachgewiesen hat.

Fischer selbst sagt in seinem neuesten Werke: Chem. Technologie des Wassers 1878. Erste Lieferung. pag. 132:

„Oft, namentlich bei Untersuchung der Kesselspeisewasser, ist es erforderlich, diejenige Menge von Kalk und Magnesia zu bestimmen, welche als Bicarbonat vorhanden ist und durch längeres Kochen als einfach kohlensaure Verbindungen ausgeschieden wird etc.

Fischer übersieht hierbei, dass bei den zeitherigen Analysen und Auskochen der Wässer — *nur kohlensaure Magnesia* — *in schwefelsaure, salzsaure* und *salpetersaure* Magnesia überführt wird.

Die nachfolgenden Mittheilungen, Ergebnisse meiner zahlreichen Untersuchungen in dieser Frage dürften desshalb auch genügendes wissenschaftliches Interesse bieten; dieselben beziehen sich

1) auf das Verhalten des kohlensauren Kalks in Kohlensäure haltendem Wasser (Nichtexistenz des sog. Calciumbicarbonats),

2) auf das Verhalten der kohlensauren Magnesia in Lösungen von Gyps, Chlorcalcium etc., überhaupt auf die wichtige Rolle, welche das verkannte Magnesiumcarbonat in den verschiedenen natürlichen Wässern spielt,

3) auf die Zusammenstellung der Wasseranalysen, entsprechend der wirklichen Zusammensetzung der Mineralwässer.

Es wurden zunächst Lösungen hergestellt von reinem kohlensaurem Kalk in mit Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck und Temperatur gesättigtem destillirt. Wasser. Der Maximalgehalt war 0,12 g. $CaCO^3$ pro 100 C. C. Wasser; dabei kamen auf 1 Aequivalent $CaCO^3$ über 6 Aequiv. Kohlensäure. Betrachten wir diese Lösungen (in unverschlossenen Gefässen an freier Luft stehend) durch fortlaufende Untersuchungen des Gehaltes an Säure und Basis ($CaCO^3$), so zeigt sich folgendes interessante Verhalten.

Die Untersuchung begann nach 6stündigem Stehen — stets auf 100 C.C. Flüssigkeit bezogen:

I. Tag	0,073 g.	$CaCO^3$	oder	1 Aequiv.	$CaCO^3$
	0,0915 -	CO^2		2,9 -	CO^2
II. Tag	0,068 -	$CaCO^3$	oder	1 -	$CaCO^3$
	0,0528 -	CO^2		1,8 -	CO^2
III. Tag	0,056 -	$CaCO^3$	oder	1 -	$CaCO^3$
	0,044 -	CO^2		1,8 -	CO^2

IV. Tag $\begin{cases} 0{,}040 \text{ g. } CaCO^3 \\ 0{,}026 \text{ - } CO^2 \end{cases}$ oder $\begin{cases} 1 \text{ Aequiv. } CaCO^3 \\ 1{,}5 \text{ - } CO^2 \end{cases}$

V. Tag $\begin{cases} 0{,}028 \text{ - } CaCO^3 \\ 0{,}0219 \text{ - } CO^2 \end{cases}$ oder $\begin{cases} 1 \text{ - } CaCO^3 \\ 1{,}7 \text{ - } CO^2 \end{cases}$

XIV. Tag $\begin{cases} 0{,}008 \text{ - } CaCO^3 \\ 0{,}0105 \text{ - } CO^2 \end{cases}$ oder $\begin{cases} 1{,}0 \text{ - } CaCO^3 \\ 1{,}8 \text{ - } CO^2 \end{cases}$

Es giebt somit keinen Punkt, wo auch nur vorübergehend auf 1 Aeq. Monocarbonat 1 Aeq. Kohlensäure kommen; es scheidet sich vielmehr weit über der Grenze des Bicarbonats schon Monocarbonat aus, so dass in der Lösung von einem Aequivalent dieses Salzes mindestens bis $1^1/_2$ Aequiv. Kohlensäure verbleiben.

Noch deutlicher tritt diese Erscheinung hervor, wenn man einer solchen Lösung von Monocarbonat in überschüssiger Kohlensäure genau so viel Kalkwasser beimischt, dass im Gemisch nun blos Bicarbonat enthalten sein müsste. Eine alsbaldige Ausscheidung von einfach kohlensaurem Kalk zeigt ganz denselben Vorgang; die Lösung enthält nur noch geringe Mengen einfach kohlensauren Kalk mit $1^1/_2$ — 2 Aequiv. freier Kohlensäure.

Nach sehr langem Stehen dieser Lösungen an der Luft tritt (wie oben in der Tabelle beim XIV. Tag) ein Punkt ein, wo das Auskrystallisiren des Calciummonocarbonats still steht. Es entspricht dies offenbar der Grenze, wo die Löslichkeit des einfach kohlensauren Kalks im Wasser an sich beginnt, und zwar noch vermehrt um ein Geringes durch diejenige kleine Menge freier Kohlensäure, welche reines Wasser nach langem Stehen der Luft entnimmt und welche unter denselben Umständen folglich nicht aus dem Wasser verdampfen kann.

Es wurden ferner — bei gewöhnlichem Druck und Temperatur gesättigte Lösungen von Calciumcarbonat in Kohlensäure — successive erwärmt und bei 10, 20, 40, 60, 80 u. 100° Cels. untersucht. Der Hergang ist, wie ich erwartete, in allen Theilen derselbe; der Siedepunkt entspricht sogar ziemlich genau jenem bei langem Stehen in der Kälte erreicht werdenden stabilen Gehalt von 0,006 — 8 g. $CaCO^3$ (in 100 C. C.) auf wiederum bis $1^1/_2$ Aequiv. freier Kohlensäure.

Derselben Behandlung unterwarf ich Lösungen von Calciumcarbonat in CO^2 halt. Wasser, welchen beigemischt waren

a) äquivalente Mengen Magnesiumsulfat oder Chlorid,

b) - - Calciumsulfat - -

c) alle diese Verbindungen, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen.

Statt die einzelnen Versuche speciell aufzuführen, welche sowohl beim Stehen in der Kälte, als auch bei successivem Erwärmen durchaus dieselben Ergebnisse lieferten, sei nur folgender besonders hervorgehoben.

Eine reine Lösung von Magnes. Carbonat:

100 C.C. sättigten genau 31,2 C.C. $^1/_{10}$ Norm.-Säure, ferner:

100 C.C. absorbirten Kalkwasser entsprechend = 70,4 C.C. $^1/_{10}$ Säure.

100 C.C. dieser kohlens. Magnes.-Lösung wurden mit so viel Kalkwasser versetzt, dass in der resultirenden Lösung genau auf 1 Aequiv. MgO = 1 Aeq. Kohlensäure entfielen.

Nach Hinzufügen von überschüssigem Gyps und Chlorcalcium wurde einige Male aufgeschüttelt und wohl verschlossen klären gelassen.

100 C.C. der klaren Lösung erforderten zur Sättigung 0,6 C.C. $^1/_{10}$ Säure, entsprechend nur noch einen Gehalt von 0,006 g. $CaCO^3$, also dasselbe Resultat wie bei dem analogen Versuch mit Calciumcarbonatlösung behufs gänzlicher Ausfällung des Kalkes, nur mit dem Unterschied, dass bei letzterem Versuch schon die Wegnahme der Kohlensäure bis zum sogenannten Bicarbonat hin genügt, während Magnesiumcarbonat die Kalksalze zu fällen beginnt, wenn die Kohlensäure durch irgend welche Mittel bis zum Monocarbonat weggenommen wird.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass die Annahme eines Calciumbicarbonates durch nichts gerechtfertigt ist. Ein solches im chemischen Sinne existirt nicht.

Ferner, dass das Magnesmonocarbonat schon sämmtliche Kalksalze sofort zersetzt und einfach kohlensauren Kalk ausscheidet und dass diese Zersetzung schon soweit geht, dass nur noch Spuren Kalk gelöst bleiben.

Es liegt nun gewiss sehr nahe, dass die natürlichen Wässer sich genau ebenso verhalten werden, wenn man sich zur Wegnahme der freien transcarbonaten Kohlensäure geeigneter Mittel bedient. Dieses geeignete Mittel fand ich in dem Magnesiumoxydhydrat.

Versetzt man ein natürliches Wasser in sicherem Ueberschuss damit, schüttelt einige Male gut durch und lässt klären, so ist das Filtrat so kalkfrei, dass oxalsaur. Ammon. nach langem Stehen kaum eine Reaction giebt; das Wasser ist also in der That schon in der Kälte vollkommen genügend gereinigt. Eine Ausnahme machen natürlich nur jene Wässer, welche neben grossen Mengen Gyps etc. wenig Erdcarbonate enthalten, wo es also an Kohlensäure fehlt und die man in Form von Feuerluft leicht hinzufügen kann. (Weit aus der grösste Theil aller Quell- und Bachwässer enthält aber genügende Mengen eigener Kohlensäure).

Das geglühte Magnesiumoxyd ist an sich ein ziemlich inerter Körper, der nur nach tagelanger Berührung mit Wasser, dann aber vollständig, in Magnesoxydhydrat übergeht.

Da nun in der Praxis diese Hydratbildung in bester Weise stillschweigend vor sich geht, in chem. Laboratorien (wie wiederholt bei Ferd. Fischer) aber unbegreiflicher Weise auch dann noch vernachlässigt wird, nachdem ich diese vorhergehende Hydratbildung zur Conditio sine qua non gemacht, so habe ich gewiss ein Recht, dergl. Versuche als nichts beweisend zu bezeichnen und günstigere Resultate zu prophezeien bei Anwendung von geglühtem Magnesiumoxyd-Pulver erst, nachdem dasselbe einige Tage unter Wasser gestanden hat.

Ich habe ferner behauptet, dass man über die Zusammensetzung der natürlichen Wasser vielfach falscher Ansicht sei und muss dies näher begründen.

Meine obigen Versuche haben dargethan, dass Calciumbicarbonat gar nicht existiren kann, sondern, dass das dafür Ausgegebene — Lösungen von Monocarbonat sind in stets mehr Kohlensäure, als dem sog. Bicarbonat entspricht.

Folgerichtig müssen auch alle natürlichen Kalkwässer mehr oder weniger freie Kohlensäure besitzen, während nach der zeitherigen Annahme dies nicht der Fall sein soll. Brunnenwässer „sollen nur ganz selten freie Kohlensäure haben."

Thatsache ist, dass eine ganze Menge Brunnenwässer mehr Kohlensäure haben, als dem reinen Bicarbonat entsprechen würde und dass dieser Kohlensäure-Gehalt in Beziehung zur Basis ein zufälliger und schwankender ist, was nach obigen Versuchen ganz begreiflich erscheint.

Es würde im Gegentheil schwer einzusehen sein, warum das — zufällige Gemisch — von 1 Aequiv. $CaCO^3$ und 1 Aeq. CO^2 die Regel bilden sollte.

Eine ganze weitere Reihe von Brunnenwässern enthalten nun aber in der That kaum mehr Kohlensäure, als sie dem Bicarbonat entsprechen würde und wieder andere sogar nur wenig mehr, als dem Monocarbonat entspricht.

Auch hierfür liegt die Erklärung nicht fern; nachdem wir gesehen haben, dass Magnesiumcarbonat erst dann die Kalksalze zersetzt, wenn durch irgend welche Mittel die freie (transcarbonate) Kohlensäure weggenommen wurde.

Wenn also natürliche Wässer diesen geringen Kohlensäure-Gehalt der Basis gegenüber zeigen, so müssen solche Wässer nicht nur magnesiahaltig sein, sondern es muss so viel Magnesia wenigstens vorhanden sein, dass dieselbe die ganze Basicität des betreffenden Wassers deckt, mit andern Worten: in solchen Wässern ist nur die eine Annahme zulässig, dass nur kohlensaure Magnesia darin vorkommt und aller Kalk an stärkere Säuren gebunden sein muss.

Die geringe Zahl dieser von mir bis jetzt untersuchten Wässer verhält sich in der That so; es ist soviel Magnesia vorhanden, wie dem Abstumpfungsgrade der Wässer (mit der Normalsäure) entspricht; meistens darüber.

Da die zeitherige entgegengesetzte Annahme nur Folge eines ganz falschen Analysirens war (Kochen der Wässer), so bedarf sie keiner besonderen Berücksichtigung, immerhin haben aber weitere Bestätigungen dieser Vorgänge zu

geschehen und hat sich zu zeigen, ob meine Ansicht über die Sache die richtige ist.

1) Um nicht falsch verstanden zu werden, resumire ich dieselbe in Kürze dahin, dass reine Kalkwässer ohne mehr als nur Spuren von Magnesia auf 1 Aeq. $CaCO^3$ stets mehr als 1 Aeq. Kohlensäure haben müssen; Ausnahmen können nur Wasser bilden, bei denen der Gehalt an Carbonat ein höchst geringer ist.

2) In gemischten Magnesia-Wässern kann der Kohlensäure-Gehalt soweit zurückgehen, dass auf 1 Aequiv. Monocarbonat wenig mehr als $^1/_2$ Aequiv. Kohlensäure kommt. Punkt 2 involvirt, wie leicht einzusehen, eine weitere Thatsache, welche eine klare Einsicht gewährt über die Zusammensetzung aller natürlichen Wässer nicht nur, sondern wichtige Schlüsse zulässt über deren Ursprung oder den Grad der bereits eingetretenen Degenerirung.

Was die Zusammensetzung der Wässer zunächst betrifft, so spricht Alles dafür, dass die Annahme von Calciumcarbonat (in überschüssiger Kohlensäure gelöst) neben Magnesiasalzen der stärkeren Säuren, besonders Magnesiumsulfat, überhaupt unzulässig ist. Die ganze Magnesia ist vielmehr als Carbonat vorhanden, und nur diejenige Menge derselben, welche die gefundene Basicität des Wassers überschreitet, kann als Magnesia-sulfat-chlorid oder nitrat bestehen.

Es wird Niemand mehrfach kohlens. Natron neben Gyps in einer Lösung annehmen können; hier theilt man ohne Weiteres der stärkeren Säure eine stärkere Basis zu. Dass aber Calcium, wenn auch nicht in demselben Grade, eine stärkere Basis ist als Magnesia, will man ja schon mit ihrer Stellung in der electrischen Spannungs-Reihe andeuten, ferner spricht dafür, dass sich, wie ich nachgewiesen habe, schon in einer Wärme von ca. 130° C. (im Kesselwasser) Bittersalz und Calciumcarbonat sofort umsetzen in Gyps und kohlensaur. Magnesia. Da als Grund hierfür nicht die Bildung eines unlöslichen Salzes angenommen werden kann, (denn der ursprüngliche einfach kohlens. Kalk ist im Kesselwasser unlös-

licher als der neugebildete Gyps) — so ist es eben die grössere Verwandtschaft, welche den Ausschlag giebt.

Zur endgültigen Entscheidung der angeregten Fragen ist vor Allem eine rasch ausführbare Methode nothwendig, welche neben der erforderlichen Genauigkeit namentlich die Beziehungen der hier in Betracht kommenden Verbindungen möglichst wahrheitsgetreu giebt, auch wenn man, wie in vielen Fällen, nur kleine Wassermengen zur Verfügung hat.

Ich führe diese Analysen in folgender Weise aus, wobei sich jede Bestimmung auf ein und dieselbe Normalsalzsäure bezieht.

1) 100 C. C. des betreffenden Wassers werden mit Rothholztinctur versetzt, gekocht und tropfenweise mit $^1/_{10}$ Normalsäure austitrirt. Der Farben-Uebergang aus dem tief Violetten ins Citronengelbe ist äusserst präcis bei $^1/_{20}$ C. C.

2) 100 C. C. kochend mit Ammoniak und oxalsaur. Ammon. ausgefällt, filtrirt, gewaschen und das Filterchen mit Inhalt geglüht im Platintiegel; alsdann in ein Kölbchen ohne Verlust gespült und mit genau abgemessener Menge Normal-Salzsäure längere Zeit gekocht, bis vollständige Lösung erfolgt. Die Lösung mit Rothholztinctur versetzt und mit genau eingestellter Normal-Natronlösung tropfenweise versetzt bis zum Farben-Umschlag ins Violette. Man lässt die violette Flüssigkeit nochmals aufkochen und versetzt mit 1 Tropfen der Normalsäure. — Die genommene Salzsäure giebt nach Abzug des Natrontitres und event. des Durchschnitts-Titres der Filterasche — den ganzen Kalk.

3) 100 C. C. Wasser werden mit 100 C. C. Kalkwasser versetzt, geschüttelt und verschlossen (event. noch mit Chlorcalcium) 6—8 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit 50 C. C. abpipettirt und filtrirt. Man erfährt so die verschluckten Kalkmengen — ausgedrückt in C. C. $^1/_{10}$ Säure. Die restirenden 150 C. C. werden mit einer Messerspitze voll Chlorammon versetzt, verschlossen, einige Mal tüchtig durchgeschüttelt und klären gelassen. Eine wiederholte Filtration ergiebt die neben den Monocarbonaten vorhandene freie Kohlen-

säure. Die Differenz beider Titrationen liefert den Total-Magnesiagehalt.

Wasseranalysen.

No. des Wassers.	C. C. Zahl $^1/_{10}$ Säure zur Sättigung der Erden.	C. C. Zahl $^1/_{10}$ Säure entsprechend dem ganzen Kalk.	C. C. Zahl $^1/_{10}$ Säure für Kohlensäure.	C. C. Zahl für Totalmagnes.
I.	1,8	4,1	3,2	0,8
II.	1,0	3,8	2,0	0,9
III.	3	5,2	2,6	0,6
IV.	2,6	4,8	0,4	9,6
V.	2,4	9,0	0,4	8,8
VI.	4,4	8,6	3,6	13,6

Bei Wasser No I. ersehen wir, dass auf 1,8 Aeq. einfach kohlens. Erden 3,2 Aequiv. freie Kohlensäure kommen.

Die ganze Magnesia ist 0,8, somit als Carbonat zu berechnen und es bleiben für vorhandenes Calciumcarbonat nur 1 C.C.

Vom ganzen Kalk 4,1 kommen demnach 1 auf kohlensauren Kalk und 3,1 auf Gyps etc.

Die Analyse würde dann heissen:

pro Liter.
1 × 0,010 g. = 0,010 g. kohlensaurer Kalk.
0,8 × 0,0084 - = 0,0067 - kohlensaure Magnesia.
3,1 × 0,0136 - = 0,0421 - Gyps.
3,2 × 0,0044 - = 0,0140 - Kohlensäure.

Die Analyse des Wassers No. VI. (Wasser aus dem südlichen Russland) zeigt, dass auf 4,4 Aequiv. kohlens. Basis nur 3,6 Aeq. freie Kohlensäure kommen, dass aber viel mehr Magnes. (13,6) vorhanden ist, als zur Sättigung von 4,4 C. C. Säure gehört. Das Wasser kann demnach keinen kohlensauren Kalk enthalten sondern nur kohlens. Magnes., somit:

4,4 × 0,0084 = 0,0369 g. kohlens. Magnesia.
8,6 × 0,0056 = 0,0481 - CaO an SO^3? gebund.
13,6—4,4 × 0,0120 = 0,110 - $MgSO^4$.
3,6 × 0,0044 = 0,0158 - freie Kohlensäure.

Dass man erst mit dieser richtigeren Ansicht über die Zusammensetzung der Speisewässer und nach einer genauen Analyse der freien Kohlensäure, der kohlens. Magnes. etc.

meine Wasserreinigungsmethode richtig zu beurtheilen vermag, ist leicht einzusehen.

So ist klar, dass Wasser No. I. nur einen Zusatz von 3,2 Aequival. Magnesoxydhydr. bedarf, um dann 4 Aequivalente einfach kohlensaure Magnesia zu besitzen zur Ausfällung von ebenso viel Kalksalzen (Gyps), wovon hier nur 3,1 Aequivalente vorhanden sind. Dieses Wasser wird denn auch nach dem Umschütteln mit überschüssigem Magnesiumoxydhydrat sofort vollkommen frei von Kalk etc.

Mittheilungen zur Gesundheitspflege.

Von E. Reichardt.

Mittel zur Vergiftung der Feldmäuse.

Von behördlicher Seite wurde mir, als auch in das Feld der Gesundheitspflege einschlagend, die Frage zur Begutachtung unterbreitet, welche Mittel und Formen die geeignetsten seien, um die oft als Land- oder Feldplage auftretenden Mengen von Mäusen zu tödten. Die Ursache hierzu gab das örtlich erlassene Verbot vergifteter Körner wegen der grossen Verbreitung körnerfressender, nützlicher Thiere, obgleich hier stets gleichzeitig die Verordnung gilt, alle derartigen Gegenmittel nur in die Löcher der Mäuse einzufüllen, ein offenes Aufstreuen dagegen sogar mit Strafe belegt wird.

Bei Erwägung der Sachlage tritt zuerst die Frage auf, ob es nicht als gemeinschädlich zu bezeichnen und zu behandeln sei, wenn solche Mengen starker Gifte der Oeffentlichkeit überliefert werden, während man sonst mit der Austheilung von dergleichen schädlichen Stoffen so vorsichtig sich zeigt. Sind keine anderen Mittel und Wege geboten, um diesen Uebelständen entgegen zu treten! Ein gerechter Vorwurf trifft hierbei den Menschen selbst. Er vertilgt schonungslos, oft nur scheinbaren Vortheiles wegen oder auch nur aus Abneigung, die natürlichen Feinde solchen Ungeziefers. Aus Abneigung werden Schlangen, selbst die unschäd-

lichsten, getödtet, um einige wenige junge Hasen und Rebhühner zu erhalten, schiesst man die sehr nützlichen kleinen Raubvögel hinweg u. s. w.

Die Nächstbetheiligten sind die Landwirthe, welche aus eigener Erfahrung die Wirkung dieser Gifte kennen gelernt haben und so beschloss ich, vor Allen eine zufällig gebotene Versammlung dieser Interessenten direct zu befragen.

Eine Stimme verwarf allerdings die Anwendung jedes Giftes und befürwortete die Pflege der natürlichen Feinde, hob auch hervor, dass nur zu häufig anderweite Vergiftungen mit dem Gebrauche auf dem Felde verbunden seien.

Allein diese Warnung fand keine weitere Unterstützung; allgemein war man der Ansicht, dass bei massenhaftem Auftreten der Feldmäuse zu der Vergiftung derselben geschritten werden müsse, aber ebenso einstimmig verurtheilte man den Gebrauch von vergiftetem Getreide, da diese Körner von Rebhühnern und vielen anderen werthvollen Vogelarten mit gesucht und gefressen wurden, wogegen das vorgeschriebene Einfüllen in die Mäuselöcher keineswegs genügend schütze. Rebhühner, Krähen u. s. w. würden bei diesem Vergiftungsmittel in Menge todt gefunden. Ferner lägen die mit Arsen oder Strychnin vergifteten Körner oft lange in dem Boden und wirkten noch in den folgenden Jahren schädlich, wo man oft darauf gar keine Rücksicht mehr nehme.

Man empfahl daher nur den Gebrauch der Phosphorpillen, welche allein die Mäuse verzehrten und höchstens ein oder die andere Krähe durch Anfressen der vergifteten Mäuse noch mittödteten. Das Schätzenswertheste bei den Phosphorpillen sei aber, dass von einer späteren Wirkung nicht mehr die Rede sein könne, da in weniger als Jahresfrist der Phosphor sich längst oxydirt habe.

Bei der allgemeinen Bedeutung halte ich die Verbreitung dieser Ansichten nicht für unwesentlich und habe dieselben ebenso meinem behördlichen Berichte zu Grunde gelegt.

Die Chinaalkaloïde und Sulfocyankalium.

Von F. Schrage in Pewsum.

Im Archiv der Pharmacie von 1865. Bd. 124, S. 143 wurden Arbeiten Stoddart's mitgetheilt, welche u. A. ergaben, dass die in dort vorgeschriebener Weise bewirkten Niederschläge der Chinasalze mit Rhodankalium bei einiger Uebung mittelst einer Loupe sofort zu unterscheiden sind: Chinin bildet nach Stoddart dünne lange Nadeln, Chinidin runde krystallinische Gruppen, Cinchonin grosse gut geformte Prismen.

Mit Untersuchungen ähnlicher Art beschäftigt, habe ich eine Reihe vergleichender mikroskopischer Prüfungen gemacht, welche bestimmtere, im Archiv der Pharmacie 1874. Heft 6, S. 504 veröffentliche Resultate gaben, die ich auch heute noch als der Hauptsache nach richtig bezeichnen muss.

Eigene Erfahrungen und die Mittheilungen Anderer haben mich überzeugt, dass es für das Verständniss dieser subsidiär sehr brauchbaren Reaction wünschenswerth ist, die Bedingungen ihres Eintretens näher zu präcisiren, und dass es nöthig ist, das Cinchonidin in den Kreis der Beobachtungen aufzunehmen, weil dieses in neuerer Zeit in der Fabrikation, im Handel und im Verbrauch eine grössere Bedeutung erhalten hat.

Es beziehen sich demnach die nachfolgenden Mittheilungen auf die 4 im Handel vorkommenden Alkaloïde Chinin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin.

Unter letzterem verstehe ich dasjenige Alkaloïd, welches Kerner β Chinidin, Hesse Conchinin nennt, und halte an der Benennung Chinidin fest, weil Kerner's in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 1862. Heft 2 veröffentlichte Untersuchungsmethode für das Chininsulfat durch Aufnahme in die Pharmacopoea germanica legalisirt ist, weil die Pharmacopoea austriaca und ihr entsprechend Hirsch in seiner Prüfung der Arzneimittel von 1875 ebensowohl, wie a. a. O. Hager und Mohr die Kerner'sche Bezeichnung ihren Arbeiten zu Grunde legen.

Die Versuche erstreckten sich auf die Verbindungen des Chinins mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure,

Salicylsäure, Salpetersäure und Baldriansäure, ferner auf die Chlorate und Sulfate des Cinchonins, Chinidins und Cinchonidins.

An käuflichem Chinidin kamen zur Untersuchung Producte aus den Fabriken von C. F. Böhringer und Söhne in Mannheim, Fr. Jobst in Stuttgart, C. Zimmer in Frankfurt und Böhringer und Geyer in Stuttgart.

Bringt man neutrale Salzlösungen der 4 genannten Chinaalkaloïde im Reagircylinder mit Rhodankaliumlösung zusammen, so entstehen auch noch bei sehr grosser Verdünnung weisse Niederschläge.

Die Niederschläge des Rhodankaliums mit Chinin und Cinchonidin sind leicht und vollständig löslich ebensowohl im Ueberschuss der zugesetzten Chinin- resp. Cinchonidinlösung, als auch im Ueberschuss von Rhodankalium; nicht oder doch nur wenig löslich im Ueberschuss des einen oder des andern Agens sind die Rhodanniederschläge von Chinidin und Cinchonin.

Setzt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Chininsulfat oder zu einer in dem Verhältniss von 1 : 100 bereiteten Lösung von Cinchonidinsulfat einen Tropfen concentrirter Lösung von Rhodankalium (1 : 1), so wird der zu Boden sinkende Tropfen dort einen Niederschlag erzeugen, welcher bei mässiger Bewegung des Reagirglases sich wieder löst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit sternförmig gruppirte Nadeln aus, und eine wenig modificirte sternförmige Ausscheidung tritt ebenfalls ein, wenn man den entstandenen Niederschlag durch Uebermaass von Rhodankalium zur Lösung bringt und einige Zeit ruhig bei Seite setzt. Die Zeit des Eintretens dieser Reaction hängt wesentlich ab von der relativen Menge der in Wechselwirkung tretenden Flüssigkeiten und es ist leicht, dieses Verhältniss anschaulich zu machen, wenn man eine bei 15° gesättigte Lösung von Chininsulfat in der Weise in zehn Reagirgläser vertheilt, dass das erste Glas 1 C.C., das nächste 2 C.C., und jedes folgende 1 C.C. mehr, bis das letzte Glas 10 C.C. enthält, alsdann in jedes Glas einen Tropfen Rhodankaliumlösung (1 : 1) fallen lässt

und durch Umschwenken den entstandenen Niederschlag wieder löst. Nach diesem Verfahren gab in mehreren Versuchen Chininsulfatlösung:

1 C.C. keine klare Lösung,

2 und 3 C.C. opalisirende Lösungen,

4 und mehr C.C. klare Lösungen.

1 C.C. gab nach 2 Minuten schon erheblichen krystallinischen Niederschlag,

2 C.C. nach 5 Minuten dasselbe,

3 C.C. nach 5 Minuten schwachen Niederschlag, nach längerer Zeit Ausscheidung zahlreicher, sternförmig gruppirter Nadeln,

4 C.C. ähnlich wie 3 C.C.,

5 und 6 C.C. schön ausgebildete mattglänzende Sterne,

7 C.C. Ausscheidungen erst nach 1—2 Stunden, Sterne erst nach 10 Stunden,

8, 9 und 10 C.C. bei einigen Versuchen nach 10 Stunden schwache krystallinische Ausscheidungen, bei andern nichts.

Die bei Wiederholung der Versuche stets vorkommenden Schwankungen dürften auf der Unmöglichkeit beruhen, Tropfen von absolut gleicher Grösse zu schaffen.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man statt Chininsulfatlösung eine Auflösung von Cinchonidinsulfat im Verhältniss von 1 : 100 verwendet.

Wenn man behufs der mikroskopischen Prüfung die Lösungen der neutralen Chinaalkaloïdsalze in der Weise mit Rhodankalium zusammenbringt, dass man auf einem Objectträger einen Tropfen der Salzlösung und einen Tropfen Rhodankaliumlösung (1 : 1) nebeneinander bringt, ohne dass sie sich berühren, durch das Auflegen eines dünnen Deckgläschens aber zum Zusammenfliessen veranlasst werden, so entsteht an der Berührungsfläche eine weisse Ausscheidung, deren Beschaffenheit von der Natur der mit dem Alkaloïd verbundenen Säure nicht abhängt.

Man kann, wie früher bereits angegeben wurde, die Salze der Chinabasen einige Zeit mit destillirtem Wasser

zusammenbringen, und die so erhaltene filtrirte gesättigte Lösung zur mikroskopischen Prüfung verwenden, allein in den Fällen, wo es sich um eine Vergleichung der Beobachtungsresultate handelt, empfiehlt es sich, alle hinreichend löslichen Salze in dem Verhältnisse von 1 : 100 gelöst zu verwenden, Rhodankalium stets in gleichen Theilen Wasser gelöst.

Bei schwerer löslichen Salzen, z. B. bei neutralem Chininsulfat ist eine kleine Steigerung der Lösungstemperatur nützlich, aber sicherer zum Ziele führend, wenn man das Sulfat durch Zusatz von 25 % Chlorbaryum in Chlorat überführt.

Abgesehen von der Löslichkeitsänderung ist nicht bemerkbar, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das Eintreten der charakteristischen Erscheinungen hat.

Die Grösse der zur Verwendung kommenden Tropfen ist um so mehr von Bedeutung, weil es sich bei der mikroskopischen Untersuchung nicht ausschliesslich um die Form der gebildeten Krystalle, amorphen oder halb amorphen Gebilde handelt, sondern sehr wesentlich auch um die Gruppirung dieser verschiedenen Gebilde. Abgesehen von einzelnen, bei vergleichenden Arbeiten sich von selbst ergebenden Fällen ist es zweckmässig, mittelst eines Glasstäbchens die Flüssigkeiten auf den Objectträger zu bringen in der Weise, dass von beiden Flüssigkeiten nur etwa je $^1/_3$ bis $^1/_4$ eines fallenden Tropfens zur Verwendung kommt, und dann das möglichst horizontal liegende Object nach etwa halbstündiger absoluter Ruhe bei etwa 110facher Vergrösserung beobachtet wird.

Der Niederschlag, welcher an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten entsteht, stellt sich selbst bei 500facher Vergrösserung noch als feinen amorphen Staub dar.

Wenn nicht bei zu grosser Menge dieses Niederschlages die Beobachtung unklar wird, also bei Verwendung nicht zu concentrirter Chinasalzlösung, dann gelingt es der Regel nach leicht zu beobachten, dass diese staubförmige, sei es flüssige, oder nicht flüssige Ausscheidung sich zu dickeren Tropfen sammelt, welche theils ohne weiteres krystallinisch

werden, theils durch Auflösung wieder verschwinden und so das Material zum Wachsthum der entstandenen krystallinischen Gebilde liefern. Im Allgemeinen geht diese Umwandlung bei allen Chinasalzen um so schneller vor sich, je concentrirter die verwendeten Lösungen sind. Bei Lösungen von 1:100 beginnt sie schon in der ersten Minute, ist nach 5 Minuten schon erheblich entwickelt und nach 30 Minuten der Regel nach beendet.

Nicht selten werden sich nachträglich noch weitere Entwickelungen zeigen und in sofern empfiehlt sich eine wiederholte Besichtigung auch noch nach mehreren Stunden, und zwar insbesondere dann, wenn man mit Cinchonidinsalzen zu thun hat.

Abweichungen von der Regel erklären sich daraus, dass schon aus rein mechanischen Gründen nicht immer genau gleich grosse Mengen der beiden Flüssigkeiten in Wechselwirkung treten, und, wie die Resultate der Reagircylinderversuche zeigen, das relative Mengenverhältniss für diese sehr oft durch Auflösung und Wiederausscheidung in der Ruhe bedingten Erscheinungen sowohl im Allgemeinen als auch insbesondere für ihre Eintrittszeit von durchschlagender Bedeutung ist.

Das längere Verharren der Ausscheidungen im flüssigen Zustande hat regelmässig die Bildung sehr grosser Tropfen zur Folge.

Zu ihrer Umbildung in Krystalle scheint die sie umgebende Flüssigkeit wesentlich erforderlich und deren Verschwinden durch Verdunstung der Grund des vorkommenden endgültigen Verharrens der Tropfen in amorphem oder halbkrystallinisch entwickeltem Zustande zu sein.

Die entstehenden Gebilde vereinigen sich zu mehr oder weniger zusammengesetzten Figuren, deren Form für die einzelnen Chinasalze und für Gemische derselben charakteristisch ist und theilweise nicht gut anders beschrieben werden kann, als durch Vergleich mit verschiedenen Pflanzen.

Allgemein unterscheiden sich die entstehenden Gruppirungen durch ihre Wachsthumsrichtung, insofern diese

entweder einseitswendig, oder nach allen Seiten hin gewendet ist.

Da alle nicht isolirt bleibenden Krystalle oder halbamorphen Bildungen darin übereinstimmen, dass sie zunächst von einem Punkte ausgehen und dann unter kleinem Winkel divergiren, so ist die Grundform der einseitswendigen Gebilde der Fächer, die Grundform den allseitswachsenden Gebilde der Stern.

Mit dem Wachsthum der Strahlen der combinirten krystallinischen Figuren geht ein mit dem Maasse dieses Wachsthums Schritt haltendes Verschwinden der die Krystalle umgebenden Tropfen vor sich, welches sich durch zunehmende Helligkeit des Gesichtsfeldes ankündigt.

Je dicker die Tropfenschicht ist, um so mehr verästelt sich der Strahl; je dünner sie ist, um so einfacher bleibt der Strahl. Ist die umgebende Tropfenschicht in verschiedenen Richtungen ungleich dicht, so sind auch diesem Verhältnisse entsprechend die Strahlen ungleich complicirt; ist die Tropfenschicht nach einer Seite hin weniger ausgedehnt, so entstehen an dieser Seite auch in dem Maasse weniger lange Strahlen.

Die sternförmige Gruppirung ist charakteristisch für die Salze von

Chinin und Cinchonidin.

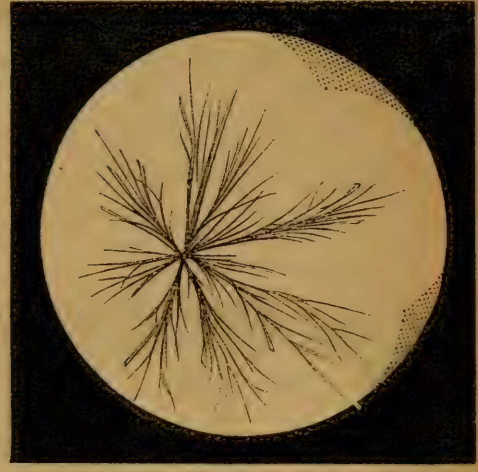
Der Uebergang der amorphen Tropfen in die Sternform vollzieht sich schnell und vollständig beim Chinin, insoweit nicht sehr verdünnte Lösung wie z. B. bei Chininsulfat Ursache der Verzögerung und des längeren Verharrens der Ausscheidung in Tropfenform ist, langsam und oft unvollständig beim Cinchonidin. Aus diesem Grunde zeigen die Cinchonidinsalze gewöhnlich neben sehr entwickelten und sehr complicirten Sternen, in der Entwickelung auf verschiedenen Abstufungen zurückgebliebene Gebilde: z. B. glattrandige, nicht durchsichtige Tropfen, Tropfen mit behaarter oder stachliger Peripherie, halb bis ganz entwickelte einfachstrahlige, das Licht nur schwach durchlassende, und darum bei durchfallendem Licht dunkel, bei auffallendem Lichte porcellanartig weiss erscheinende Sterne.

Abgesehen hiervon ist ein wesentlicher Unterschied zwischen den Gestalten des Chinins und Cinchonidins nicht nachzuweisen.

Chinin.

Fig. 1. Vergrösserung: 110 fach. Fig. 2.





Cinchonidin.

Fig. 3. Fig. 4.





Das Cinchonin

zeigt einseitswendig, und darum in seiner primitivsten Gruppirung fächerartig, denselben Entwicklungsgang der Krystallgruppen wie das Chinin.

Die vorzugsweise von der Rhodanlösung aus in die Cinchoninlösung gleichsam hineinwachsenden Strahlen sind theils

nadelförmig, theils flach, an der Spitze theils rechtwinklig, theils schräg abgeschnitten, von sehr ungleicher Länge und Derbheit, der Regel nach gerade, aber doch sehr häufig auch gebogen vorkommend, theils einfach bleibend, theils sich verästelnd..

Das Gesammtbild ist bei dünneren Strahlen einem Grasfelde (Fig. 6) sehr ähnlich, bei den derberen liesse sich ein Vergleich mit Equisetum (Fig. 7) rechtfertigen, ist aber nicht selten der Vergleich mit treppenartig gezackten Schiefergebilden (Fig. 5) zutreffender.

Cinchonin.

Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.



Das Chinidin

bildet bei seinem Zusammentreffen mit Rhodankaliumlösung zunächst eine sich ausscheidende halbdurchsichtige Flüssigkeit, welche theilweise tropfenartig in der umgebenden farblosen Flüssigkeit vertheilt ist.

Sowohl aus der cohärenten als auch aus der tropfenartig vertheilten Ausscheidung wachsen

sehr rasch dendritische halbamorphe oder krystallinische Gruppirungen in die umgebende Flüssigkeit hinein, welche in ihren verschiedenen Formen gleichzeitig vorhanden sind, aber auch vereinzelt auftreten können. Sie sind bei durchfallendem Licht dunkel, bei auffallendem Licht porzellanartig, in beiden Fällen, soweit sie dendritischer Natur sind, wunderbar schöne Bilder darstellend.

Die dendritischen Figuren sind bald vergleichbar mit Zweigen von Thuja, (Fig. 10) bald mit Zweigen von Juniperus communis, (Fig. 9) zuweilen auch mit sterilen oder

Chinidin. β Kerner.

Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.



halb entblätterten Zweigen dieser Pflanzen. Ausserdem kommen dicke tropfenartige undurchsichtige runde Formen vor, welche in ihrer Peripherie mehr oder weniger derbe kurze Strahlen zeigen (Fig. 8).

Bei den verschiedenen Beobachtungen ist bald die eine, bald die andere der vier genannten Formen vorherrschend.

Entscheidend sind nur die beiden ersten und darum Wiederholung der Versuche dann unerlässlich, wenn nur die beiden letztgenannten Formen oder eine derselben sich zeigen sollte.

Die Zartheit der beiden erstgenannten Formen bedingt ihre leichte Zerstörbarkeit; nicht vollständig wagerechte Lage des Objects, zu dicke Tropfen oder überhaupt jeder eine Bewegung des Objects bewirkende Umstand kann ihre Entstehung hindern.

Will man die mikroskopische Rhodanreaction anwenden auf Mischungen der Salze verschiedener Chinabasen, so empfiehlt es sich, Mischungen von bekannter Zusammensetzung vorräthig zu haben und die entstehenden charakteristischen Bilder zu vergleichen.

Die Beobachtungsresultate sind recht gut in den Fällen, wo man es nur mit zwei Alkaloïden zu thun hat, weniger und jedenfalls nur bei unmittelbarem Vergleich brauchbar, wenn mehr als zwei Alkaloïde gleichzeitig vorhanden sind.

Im Allgemeinen begegnet man bei diesen Versuchen häufig der Thatsache, dass Mischungen der Salze mehrerer Alkaloïde sich weniger rein krystallinisch, also leichter amorph oder halbamorph ausscheiden, als die ungemischten Salze, und aus dieser Abnahme der Krystallisationsfähigkeit resultirt die Entstehung mikroskopischer Gruppirungen, welche auf einfache Combination der aus den einzelnen Chinasalzen entstehenden Krystallgruppen nicht zurückgeführt werden können, wie folgende Versuche zeigen werden.

Chininsulfat wird am häufigsten Gegenstand der Prüfung auf Beimengung anderer Chinaalkoloïde sein, und die Flüssigkeit, welche behufs Ausführung der obligatorischen Kerner'schen Chininprobe durch Mischung von 1 Theil käuflichen Chininsulfats mit 10 Theilen Wasser entsteht, ist für die mikroskopische Probe sehr passend und deshalb bei den hier erwähnten Versuchen vorausgesetzt.

Enthält das Chininsulfat 1 % — 5 % Cinchonidinsulfat, so wird die Bildung der Sterne wesentlich verlangsamt,

und es ist erst nach 1—3 Stunden die Entwickelung von dichtstrahligen, theilweise unvollständig entwickelten Sternen und amorphen Tropfen mit oder ohne gleichsam borstenhaariger Peripherie beendet. Enthält das Chininsulfat 1 % — 5 % Chinidin beigemengt, so zeigt sich die Bildung der Sterne zahlreicher als bei reinem Chininsulfat, mit Strahlen, welche meist einfach und sehr dicht gestellt sind. Ausserdem zeigen sich gelbe amorphe Trophen, theils isolirt, theils mehr oder weniger gruppirt zu Bildungen, welche um so mehr der bei reinem Chinidin erwähnten Thujaform sich nähern, je grösser der Procentgehalt an Chinidinsulfat ist. Enthält das Chininsulfat 1 % — 5 % Cinchoninsalz beigemengt, so tritt bei 1 % Beimengung die Bildung von ziemlich vielen dichten Sternen ein, deren Strahlen einfach, nicht selten haarartig gebogen, zuweilen mit breiteren derben Strahlen gemischt sind.

Ein Gehalt von 2 % — 5 % Cinchonin zeigt dieselben Formen, denen sich aber dendritenartige, den Laubmoosen vergleichbare Gebilde hinzugesellen, und zwar in dem Maasse mehr, als der Cinchoningehalt steigt.

Cinchoninsulfat, welches 1 % Cinchonidinsulfat beigemengt enthält, zeigt mikroskopische Erscheinungen, welche von denen des reinen Cinchoninsulfats nicht wesentlich abweichen, obgleich im Ganzen die dünnstrahlige, oben als grasähnlich bezeichnete Form vorherrscht.

Eine Beimengung von 10 % Cinchonidin bringt von der reinen Cinchoninform sehr abweichende dendritische Gebilde hervor, von denen einzelne allenfalls moosähnlich genannt werden könnten.

Chinidinum sulfuricum venale

besteht, abgesehen von relativ geringen Mengen anderer Chinaalkaloïde, welche seinen Verwendungswerth wohl kaum beeinflussen, im Wesentlichen aus den Sulfaten des Chinidins und Cinchonidins in sehr wechselnden relativen Verhältnissen, und zwar, soweit sie bei grossem Verbrauch und häufig

wiederkehrenden Untersuchungen, mir vorkamen, in den letzten Jahren ungleich mehr Cinchonidin enthaltend als früher.

Die Löslichkeit des Chinidinsulfats in Wasser (bei 10° = 1 : 108 Hesse; bei 15° = 1 : 98 bis 110 Kerner) und des Cinchonidinsulfats (bei 12° = 1 : 97,5 Hesse; bei 15° = 1 : 95 bis 100 Kerner) ist annähernd = 1 : 100. Es dürfte demnach für die mikroskopische Prüfung des käuflichen Chinidinum sulfuricum ausreichen, dasselbe mit 100 bis 110 Theilen Wasser anzureiben oder zu schütteln, obgleich die Pharmacopoea Austriaca für Chinidinum sulfuricum eine Löslichkeit in Wasser von 1 : 100 bis 1 : 300 vindicirt. Möglichst vollständige Lösung des zu untersuchenden Fabrikates ist für unsern Zweck allerdings erforderlich, weil andernfalls nicht gerade nothwendig beide Sulfate im Verhältniss ihres Vorhandenseins sich lösen. Trockene Mischungen reiner Präparate, welche z. B. 10 %, 20 %, 30 % Chinidinsulfat enthielten, geben mit der 10fachen Menge kalten Wassers angerieben, nach einigen Stunden annähernd ganz gleiche mikroskopische Bilder, ein Resultat, welches nicht auffällt, wenn man bedenkt, dass in allen 3 Fällen Chinidin bis zu seiner Löslichkeitsgrenze vorhanden war.

Eine Mischung reiner Sulfate, vollständig in 100 Theilen Wasser gelöst, gab bei einem Chinidingehalt von 10 % keine dendritische Bildung, dagegen nach mehreren Stunden wenige dichtstrahlige Sterne und Tropfen mit rauher Peripherie; von 15 %: dieselben Formen, aber zahlreicher und vollständiger entwickelt; von 20 %: dieselben Formen, theilweise zu dendritischen Gebilden sich vereinigend; von 25 %: wie bei 20 %, aber mit etwas stärker entwickelten Formen, auch erst nach mehreren Stunden; von 33 % Chinidingehalt: schon nach 30 Minuten dendritische Bildungen, welche Fucus vergleichbar sind, nach mehreren Stunden aber die einzelnen Strahlen fächerartig krystallinisch entwickeln; bei 50 % und mehr: nach wenigen Minuten dendritische Gebilde, welche im Ganzen den bei reinem Chinidin als thujaähnlich bezeichneten Formen gleichen. — Erst nach mehreren (5 — 10) Stun-

den erscheinen dann nachträglich sehr scharf ausgeprägte und gut ausgebildete Sterne neben und zwischen jenen dendritischen Formen.

Ueber Chloroform.

Von Dr. G. Vulpius in Heidelberg.

Es ist in den letzten Zeiten so viel über Chloroform im Allgemeinen und über Chloralchloroform im Besonderen in der pharmaceutischen Presse gesprochen worden, ohne dass die Acten über diesen Gegenstand geschlossen erscheinen, und so mag es denn gestattet sein, hier einige Erfahrungen aus dem Operationssaal einer grossen chirurgischen Klinik mitzutheilen, wobei jedoch absichtlich keine Bezugsquelle genannt werden soll, um von vornherein jede Möglichkeit eines Gedankens an indirekte Empfehlung irgend einer Firma auszuschliessen.

Da das gewöhnlich benutzte Chloroform etwa vor Jahresfrist einigemale zu wünschen übrig gelassen hatte, so wurden sechs verschiedene Chloroformsorten aus diversen Fabriken bezogen und zwar 3 mal gewöhnliches, 2 mal aus Chloral dargestelltes und 1 mal englisches Patentchloroform. Jede Chloroformsorte erhielt ihre Nummer und wurde unter dieser ohne jede weitere Bezeichnung der Provenienz oder des Preises in den Operationssaal geliefert. Als nach Monatsfrist zwei Sorten als vorzüglich, eine als sehr mangelhaft in der Wirkung bezeichnet worden war, so wurden die Nummern gewechselt und auch jetzt waren die vorher als vortrefflich bezeichneten Chloroformsorten alsbald wieder unter ihren neuen Nummern heraus gefunden. Es befand sich aber unter diesen kein Chloroform aus Chloral, auch war es nicht das englische, sondern gewöhnliches Chloroform, welches jedoch die rigorose Probe des Stehenlassens mit concentrirter Schwefelsäure vollkommen ohne die geringste Färbung ausgehalten hatte. Dass man unter solchen Umständen von Anschaffung des theueren Chloral-Chloroforms doppelt gern

Umgang nahm, da die raschere, sicherere und von unangenehmen Nachwirkungen freiere Narkose constatirtermaassen mit gewöhnlichem, aber wohl gereinigtem Chloroform erzielt worden war, wird kaum besonderer Versicherung bedürfen. Dagegen muss bemerkt werden, dass in der hiesigen Entbindungsanstalt ausschliesslich Chloralchloroform benutzt und das gewöhnliche Chloroform als nicht geeignet bezeichnet wird.

Ueber beobachtete Gummosis süsser Mandeln.

Von Demselben.

Die für unsere Apotheke bezogenen Mandeln werden vor ihrer Aufbewahrung jeweils durch Waschen gereinigt und dann getrocknet. Bei dem Ausbreiten einer grösseren Menge solcher auf Hürden machten sich jüngst mehrere dieser süsser Mandeln durch eine eigenthümliche Missbildung ihrer einen Hälfte bemerklich. Die genauere Untersuchung zeigte, dass hier eine bedeutende Bassorinausscheidung stattgefunden hatte, so dass etwa die eine Hälfte der Mandel aus diesem Körper bestand und dem entsprechend von harter knorpelartiger Consistenz, sowie mit einer harzartig glänzenden Oberfläche versehen war. Ist nun auch die Gummiausscheidung eine in der Familie der Amygdaleen recht häufige Erscheinung, so scheint doch bis jetzt ein Fall von Gummosis bei den Mandelsaamen noch nicht beobachtet gewesen zu sein, wenigstens war die Sache auch für Flückiger, in dessen Sammlung sich jetzt die betreffenden Mandeln befinden, noch neu und ist daher ihre Mittheilung an dieser Stelle wohl nicht ganz interesselos.

Ueber die Löslichkeit des Phosphors in Essigsäure.

Von Demselben.

Nachdem Leo Liebermann in den Berichten der chemischen Gesellschaft mitgetheilt hatte, dass der Schwefel von concentrirter Essigsäure in ganz erheblicher Menge gelöst werde, so war der Gedanke nahe genug gelegt, sich zu über-

zeugen, ob nicht auch Aehnliches für manche andere Metalloïde, speciell für den Phosphor gelte, da ja ohnehin z. B. die bedeutende Löslichkeit des Jods in Essigsäure bekannt ist. Der vorgenommene Versuch, den Phosphor in Essigsäure zu lösen, ergab denn auch in der That ein positives Resultat. Die Auflösung geht in der Kälte sehr schwierig und langsam von statten, leichter und rascher beim Erhitzen. Die Menge des zur Auflösung gelangenden Phosphors ist in erster Reihe abhängig von dem Concentrationsgrade der Essigsäure. Acidum aceticum concentratum der deutschen Pharmacopöe nimmt bei längerem Erwärmen nicht ganz 1 Procent ihres Gewichtes Phosphor auf, ohne dass beim Erkalten eine Wiederausscheidung des letzteren stattfände.

Bringt man jedoch zu mehreren Grammen einer solchen Lösung auch nur wenige Tropfen Wasser, wird also die Essigsäure nur um ein Geringes weniger concentrirt, so tritt sofort eine stark milchige Trübung von wieder ausgeschiedenem Phosphor ein, welcher bei weiterem Wasserzusatz so reichlich niederfällt, dass schon eine Mischung der Säure mit gleichviel Wasser nur Spuren davon gelöst hält. Ein ganz auffallender Unterschied zeigt sich hinsichtlich der Phosphorescenz zwischen einer klaren Lösung des Phosphors in concentrirter Essigsäure und zwischen einer solchen, in der durch Wasserzusatz eine theilweise Wiederausscheidung des Phosphors hervorgerufen wurde, denn während letztere im Dunkeln sehr stark leuchtet, bemerkt man an jener kaum einen Lichtschein. Demnach scheint die Oxydation des Phosphors in der wirklichen Lösung viel langsamer stattzufinden, als im feinzertheilten festen, in der Flüssigkeit suspendirten Zustand. Dem entsprechend sehen wir auch die Luftsäule über einer durch Wasserzusatz milchig gewordenen essigsauren Phosphorlösung in einem Reagircylinder mit Oxydationsnebeln des Phosphors angefüllt, während wir kaum eine Spur solcher über der klaren Lösung des Phosphors in concentrirter Säure wahrnehmen können.

Ueber die Beziehungen zwischen den wirksamen Bestandtheilen und den botanischen Merkmalen der officinellen Pflanzen.

Von A. Herlandt,[1] Professor in Brüssel.

Sind die Verhältnisse, welche man seit den frühesten Zeiten des botanischen Studiums zwischen den Eigenschaften und den äussern Merkmalen der Pflanzen beobachtet hat, etwas Zufälliges, ein blosses Zusammentreffen, oder muss man sie als eine Folge der Gesetze der natürlichen Verwandtschaften, welche alle lebenden Wesen einander zu nähern streben, betrachten?

Wichtige Arbeiten über diesen Gegenstand gehören zu den Seltenheiten, die einzige, welche sich einen klassischen Ruf erworben hat, ist das Werk A. P. Decandolle's „Ueber die medicinischen Eigenschaften der Pflanzen verglichen mit ihren äusseren Formen und ihrer natürlichen Classification." Wie alle Schriften Decandolle's, ist diese ein Meisterwerk, und es wäre überflüssig, das Studium jener Frage wieder aufzunehmen, wenn verschiedene Umstände nicht dazu drängten.

Erstens datirt das Buch Decandolle's vom Jahre 1816, also von einer Epoche, wo die Chemie noch keinen einzigen wesentlichen Bestandtheil der Pflanzen mit Bestimmtheit isolirt hatte. Die Analogieen, welche zwischen den Familien bestehen, waren wenig bekannt, und die Familien selbst, schlecht begrenzt, schlossen viele fremdartige Elemente ein. Endlich, wenn die Mehrzahl der Gelehrten das von Linné aufgestellte und von Decandolle weiter ausgeführte Gesetz[2] anerkannte, so gab es doch auch wieder andere, welche es entweder gar nicht oder nur mit Einschränkungen gelten lassen wollten.

Unter ihnen nenne ich besonders J. Chatin, weil gerade er Decandolle's Theorie am offensten widerspricht. In seinem

---

1) Journ. de Méd. de Bruxelles. März 1878. S. 311.

2) Plantae quae genere conveniunt, etiam virtute conveniunt; quae ordine naturale continentur, etiam virtute propius accedunt (Linné, Amoenitates academicae).

Werke: „Ueber den Sitz der wirksamen Substanzen in den Pflanzen“ liest man nämlich S. 153 folgenden Passus:

„Apocyneen. Ihre Eigenschaften sind sehr verschieden nach den Arten, woraus folgt, dass die berühmte Theorie der botanischen und medicinischen Aehnlichkeiten, zu deren eifrigsten Vertheidigern A. P. Decandolle gehörte, keinen festen Boden hat.“ [1]

Meine Absicht ist es nicht, über das Decandolle'sche Werk zu referiren, sondern nur einige Theile dieser interessanten Frage zu prüfen, und zwar hauptsächlich vom Gesichtspunkte der Grenze der Vergleichung aus, welche zwischen den Pflanzen und den unter ihren natürlichen Familien bestehenden Beziehungen einzuhalten sind.

Alle Autoren nehmen als Vergleichungsgrenze zwischen den Pflanzen die Wirkungen an, welche sie auf den thierischen Organismus ausüben. Decandolle hatte gefunden, dass diese Anschauungsweise der Frage mangelhaft ist, aber der Zustand der Chemie zu seiner Zeit gestattete ihm kein anderes Urtheil.

Um eine Analogie zu begründen, muss man erst eine feste und wohl definirte Vergleichungsgrenze annehmen; bei dem uns hier beschäftigenden Studium kann man diese Bedingung nur dadurch erfüllen, dass man nicht die Eigenschaften der Pflanzen, sondern die Natur und Wirkungen der darin enthaltenen wesentlichen Bestandtheile prüft.

Alle in der That wirksamen Medicinalpflanzen enthalten Materien, welche in den meisten Fällen für sich dargestellt und chemisch studirt sind. Diese Materien vereinigen nicht immer alle Eigenschaften des Vegetabils, aus denen man sie gezogen hat, in sich, ja oft herrscht eine grosse Verschieden-

---

1) Und doch macht Chatin von dem Gesetze, welches er verwirft, Gebrauch; denn in demselben Werke ordnet er die Pflanzen nach Familien und fasst dann ihre officinellen Eigenschaften zusammen; er giebt zu, dass die Malvaceen schleimig sind, dass die Cruciferen eine „merkwürdige Aehnlichkeit in ihren therapeutischen Eigenschaften zeigen“, dass die Loganiaceen einen Giftstoff enthalten; kurz eine grosse Anzahl Thatsachen, welche der Theorie Linné's günstig sind.

heit zwischen ihren respectiven Wirkungen. Der Grund dieser scheinbaren Anomalie ist, dass die Wirksamkeit einer Pflanze gewöhnlich von der Anwesenheit mehrerer mit verschiedenen Eigenschaften begabter Körper abhängt; daher ist die Wirkung, welche das Vegetabil auf den Organismus ausübt, das Resultat verschiedener, zuweilen selbst entgegengesetzter Kräfte. Darin liegt zugleich einer der besten Beweise gegen das zu strenge Bestreben der modernen Therapie, die Pflanzen in allen Fällen durch ihre wirksamen Bestandtheile zu ersetzen; ferner liegt darin die Hauptursache der Schwierigkeiten, welchen man bei dem Bestreben, die einfachen Medicamente nach ihren Eigenschaften zu classificiren, begegnet.

Die Wichtigkeit des chemischen Studiums der Pflanzen wächst mit jedem Tage; es ist die Basis der rationellen Materia medica. Die Analyse ist der einzige Schlagbaum gegen die Ueberschwemmung der Pharmacie durch zahllose Pflanzen, welche, darin zu erhalten oder darin einzuführen, nur der Charlatanismus oder die Unwissenheit im Interesse haben. Eine officinelle Pflanze, deren Bestandtheile man nicht kennt, ist nichts weiter als ein Geheimmittel.

Eine sehr wichtige Thatsache, der wir Rechnung tragen müssen, ist, dass die Eigenschaften der unzweifelhaft activen Bestandtheile nicht lediglich von dem Verhältniss, in welchem ihre Elemente mit einander verbunden sind, sondern auch von ihrer molekularen Constitution, ihrem allotropischen Zustande abhängen. Mithin können Körper isomer, aus denselben Elementen in denselben Verhältnissen bestehend, und doch mit sehr abweichenden Eigenschaften begabt sein.

Solche frappante Beispiele sind das Morphin und Piperin, das Thebaïn und Buxin. Andererseits hat eine kleine Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung eine bedeutende Aenderung in den Eigenschaften der Körper zur Folge, wie z. B. in der Familie der Rubiaceen das Chinin und Emetin, welche, vorausgesetzt dass die Formel des letztern richtig ist, sich chemisch nur dadurch von einander unterscheiden, dass das zweite drei Moleküle Wasser mehr enthält als das erste. Ein noch auffälligeres Beispiel bietet das Morphin und sein Deri-

vat, das Apomorphin, dar, denn jenes enthält nur 1 Molekül Wasser mehr als dieses. Es existirt da offenbar ein Band zwischen den narkotischen Papaveraceen der Gattung Papaver und den emetischen und reizenden Papaveraceen der Gattungen Chelidonium und Sanguinaria. Bekanntlich besitzt das aus Strychnos toxifera bereitete Curare ganz andere Eigenschaften, als die Alkaloïde der andern Strychnos-Arten. Aber es geht aus den Versuchen von Crum-Brown und Fraser, Jolyet und A. Cahours, Schroff hervor, dass die äthylirten und methylirten Derivate des Strychnins auf den Organismus ebenso wirken wie das Curare. Hier also lehrt uns die Chemie noch ein Verhältniss kennen, welches auf den ersten Blick dem Gesetze Linné's zu widersprechen scheint, und das unerklärlich wäre, wenn man die physiologischen Eigenschaften als Vergleichspunkt annehmen wollte.

Leider wissen wir nur wenig über die Gesetze, auf welcher die Bildung der näheren Bestandtheile im pflanzlichen Organismus beruht. Wir wissen, dass die Pflanzen, gleichwie alle übrigen lebenden Wesen, in Thätigkeit befindliche chemische Apparate sind, aber wir kennen nur die Producte dieser Thätigkeit, nicht die Vorgänge selbst, denen sie ihr Entstehen verdanken.

Wir können annehmen, dass die Oele und sonstigen Fette haltbarere Reserve-Nahrungsmittel sind, als das Stärkmehl und der Zucker; wenn aber die Vegetation wieder erwacht, so werden dieselben in lösliche Nahrungsmittel umgewandelt. Wir können vermuthen, dass die ätherischen Oele der Blüthen Antiseptika sind, dazu bestimmt, die Organe gegen das Eindringen der niedrigen Parasiten zu schützen. Wir wissen, dass die Harze, welche die Knospen bedecken, dieselben vor der Nässe schützen. Aber was wissen wir weiter? „Von der ganzen langen Reihe von Substanzen wie Farbstoffe, Säuren, Alkaloïde, Wachs, Gerbstoffe, Pektin etc. kennt man weder die Beziehungen zu den andern Erscheinungen der Stoffumwandlung, noch den physiologischen Vorgang in dem Leben der Pflanze. [1]

---

[1]) J. Sachs, Handbuch der Botanik.

Eine der hauptsächlichsten Folgen der multiplen Reagentien, welche während des Pflanzenlebens vor sich gehen, ist der Wechsel in der Natur und den Eigenschaften der wirksamen Stoffe, je nach dem Zeitpunkt, in welchem die Pflanze der Analyse unterworfen wird, und je nach dem in Untersuchung genommenen Organe. Daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit eines bestimmten Zeitpunktes, einer balsamischen Periode wie die alten Schriftsteller sich ausdrückten, für die Einsammlung einer jeden Pflanze und eines jeden Organs.

Wir wollen uns hier nicht mit dem Einfluss des Bodens auf die chemische Zusammensetzung der officinellen Pflanzen beschäftigen. Dieser Einfluss besteht allerdings, ist aber in seiner Bedeutung sehr überschätzt worden, in den meisten Fällen bezieht er sich nur auf die von der Pflanze aufgenommene Wassermenge. Ist die Pflanze aromatischer Natur, so entwickelt sie sich in feuchtem Erdreich und bei regnerischer Witterung weniger wirksam. Meiner Ansicht nach ist der Einfluss der Kreuzungen und der Variationen viel wichtiger. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine natürliche oder durch künstliche Auswahl entstandene Varietät mehr oder weniger wichtige Differenzen von dem Typus, dem sie entsprossen, zeigen wird. Es ist das nur eine Consequenz der Gesetze der Wechselbeziehung, und Beweise davon sind unsere Hülsenfrüchte und Fruchtbäume.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass, wenn wir eine Vergleichungsgrenze zwischen den Pflanzen aufstellen wollen, wir nicht ihre Eigenschaften, sondern ihre wirksamen Bestandtheile zu Grunde legen müssen. Dadurch beseitigen wir alle officinellen Pflanzen, deren Zusammensetzung man nicht befriedigend kennt, namentlich die ausländischen Gewächse, deren Eigenschaften man oft nur von Hörensagen kennt. Wenn erst die chemischen Studien weitere Fortschritte gemacht haben werden, wenn andererseits erst die Pflanzenphysiologie uns die Rolle der wirksamen Stoffe gelehrt hat, so wird das Linné'sche Gesetz sich verallgemeinern, und seine Ausnahmen werden auf ihren wahren Werth zurückgeführt.

Die mehr oder weniger grosse Verdünnung der wirksamen Stoffe, die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser anatomischer Elemente haben schon die Analogieen gezeigt, wo sie nicht zu existiren scheinen. Wenn wir daher von diesem Gesichtspunkte aus die Ausnahmen prüfen, welche Decandolle für unerklärlich hielt, so werden wir finden, dass man sich leicht darüber Rechenschaft geben kann.

Die Kartoffel enthält in ihren Vegetationsorganen Solanin, gleich wie andere Solaneen; der Kirschlorbeer steht botanisch und chemisch dem Pfirsich und andern Drupaceen nahe. Wie Endlicher und Guibourt gezeigt haben, stehen die Eigenschaften der Coloquinte und der mehrerer essbarer Früchte derselben Familie nicht so entfernt von einander, als man gewöhnlich annimmt, nur in den kultivirten Früchten dieser Familie, den Melonen und Kürbissen, befindet sich ein Ueberschuss von Zucker und Stärkmehl, welche das wirksame Princip verdünnen. Aehnlich verhält es sich mit der süssen Batate und der Jalape; hier machen sich die Einflüsse der Cultur geltend, und wir wissen, was diese Einflüsse hervorrufen kann. Unsere cultivirten Pflaumen stehen den herben Schlehen unserer Hecken nicht minder fern. Man führt auch die Carotte und den Schierling an; erstens stehen diese beiden Pflanzen an den äussersten Grenzen einer sehr grossen Familie; dann unterscheiden sich dieselben wesentlich durch ihre Organisation, denn der Schierling und die analogen Gewächse enthalten einen Saft, der in den nicht giftigen Umbelliferen fehlt. J. Chatin giebt an, in den Früchten des Schierlings wäre der wirksame Stoff nicht in derselben Weise vertheilt, wie in den übrigen Doldengewächsen.

Wenn man die Pflanzen vom Standpunkte ihrer chemischen Zusammensetzung aus betrachtet, so erkennt man klar eine Consequenz des Linné'schen Gesetzes, wovon man sich keine Rechenschaft zu geben vermochte, als man ihre therapeutischen Eigenschaften studirte. Es giebt Analogieen der Merkmale und Zusammensetzung, welche zwischen den benachbarten Familien bestehen. Decandolle drückt das in den Worten aus: „Man kann sogar vermuthen, dass in den Eigen-

schaften gewisser Familien, welche in ihrer Organisation sich ähneln, ebenfalls Aehnlichkeiten bestehen."

Um diesen Theil der Frage vollständig aufzuklären, wäre eine wirklich natürliche botanische Classification erforderlich, d. h. eine solche, welche uns die Ursprünge der Arten, Gattungen und Familien zeigt, ferner die vielfachen Bande, welche sie vereinigen und die Entwicklungen, welche sie bestanden haben. Eine solche Classification würde sich nicht durch eine Tabelle veranschaulichen lassen, man müsste sie sich vielmehr als eine Art geographischer Karte denken, wo die Arten, Gattungen und Familien dergestalt vertheilt wären, dass die Uebergangs-Arten an die Grenze der benachbarten Familien stiessen. Bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft ist eine solche Classification noch nicht möglich, aber man kann doch vorläufig die Beziehungen der Organisation, welche zwischen gewissen Familien bestehen, in Betracht ziehen. Sehen wir an einigen Beispielen, ob in dem Maasse, als die Merkmale zweier Familien sich zu vermischen streben, ihre wirksamen Stoffe denselben Gang verfolgen.

Zuerst möge uns die wichtige Gruppe der Rutaceen beschäftigen. Vom botanischen Standpunkte aus hat diese Familie ihren Platz zwischen den Burseraceen, Ochnaceen, Ranunculaceen und Geraniaceen. Ihre Beziehungen zu den Burseraceen sind begründet durch die Analogieen, welche zwischen Ailantus und Rhus bestehen. In dem Grade, als wir von diesem Berührungspunkte aus näher rücken, sehen wir von der Seite der Burseraceen den harzigen Bestandtheilen sich scharfe flüchtige zumischen (Rhus Toxicodendron); von der Seite der Rutaceen verschwindet das Bitter und dafür treten scharfe flüchtige Stoffe hinzu (Ailantus glandulosa). Quassia und Picraena, Nachbarn der Ochnaceen, enthalten gleich diesen Bitterstoffe. Nach Raillon knüpfen sich die Ranunculaceen durch die Gattung Crossosoma, welche die Bitterkeit der Quassia besitzt, an die Rutaceen; endlich, die Zygophylleen mit aromatischen und adstringirenden Blättern stehen den Geraniaceen nahe.

Unterwerfen wir die Berberideen einer ähnlichen Prüfung, so müssen wir sie zwischen die Menispermeen, Papaveraceen und Ranunculaceen stellen. Die botanischen Beziehungen der Berberideen zu den Menispermeen sind sehr eng, und in beiden herrscht das gleiche wirksame Princip, das Berberin, vor. Das die Berberideen mit den Papaveraceen verknüpfende Band ist für die ersteren Podophyllum und Jeffersonia, für die letzteren Sanguinaria; diese Gattungen nähren sich auch durch ihre gefärbten, scharfe und emetische Stoffe enthaltenden Säfte. Die Ranunculaceen schliessen sich an die Berberideen durch das beiden gemeinschaftliche Berberin.

Die Cruciferen, Capparideen und Resedaceen, botanisch einander nahe stehend, enthalten gleichfalls, in verschiedener Quantität, die gleichen wirksamen Stoffe (scharfe schwefelhaltige Oele). Die Polygaleen, Caryophylleen, Violaceen sind verwandt durch ihre Merkmale, sowie durch das Saponin und analoge Materien (Polygalasäure, Violin).

Wir heben noch hervor die Mimoseen und Rosaceen, beide reich an Gummi und Gerbstoff; die Juglandeen, Balsamiflueen und Myriceen mit aromatischen Oelharzen; die Myristiceen, Monimiaceen und Laurineen, alle reich an aromatischem Oel.

Zuweilen sind die botanischen Aehnlichkeiten zu wenig augenfällig, um die der chemischen Constitution zu unterstützen. So enthalten die Ranunculaceen und Alismaceen einen scharfen flüchtigen Körper, der durch Trocknen verschwindet, dessen chemische Natur jedoch nur mangelhaft bekannt ist. Allein, obgleich diese beiden Familien in unsern Systemen weit von einander entfernt stehen, so zeigen sie doch gewisse Analogieen, welche schon Adanson und A. L. Jussieu erkannt haben. Baillon sagt in dieser Beziehung: „Gewisse Alismen sind von gewissen Wasser-Ranunceln nur durch die Zahl der Cotyledonen ihres Embryo unterschieden."

Endlich besteht nach Claus eine Aehnlichkeit in der Structur und Zusammensetzung zwischen den niedern Pflanzen und niedern Thieren. Cellulose findet man im Mantel der niedern Mollusken (Ascidien), Chlorophyll bei mehreren

Thieren (Stentor, Hydra, Bonellia). Cholesterin und andere charakteristische Materien der Nervensubstanz hat man auch in einigen Organen der Leguminosen nachgewiesen. Das erscheint auf den ersten Blick befremdend, aber es darf nicht übersehen werden, dass die betreffenden Organe eine ähnliche Funktion ausüben, wie thierische Organe.

Diese wenigen Beispiele, welche sich leicht noch vermehren liessen, scheinen mir das natürliche Gesetz, dessen Prüfung im Vorstehenden unternommen ist, hinreichend zu bestätigen. Ueberall wo die Thatsachen gehörig feststehen und die Organisation bekannt ist, bemerkt man unmerkliche Uebergänge, durch welche die Natur allmählich dahin gelangt, die lebenden Wesen zu differenziren, Uebergänge, welche unsere Classificationen unvollkommen erscheinen lassen.

Schlussbemerkungen.

1) Die botanischen Arten und Familien, welche in ihren Merkmalen ähnlich, sind es auch in der Natur und den Eigenschaften ihrer näheren Bestandtheile.

2) Die Arten, welche den Uebergang zwischen den ähnlichen Gruppen bilden, enthalten Bestandtheile, die den sich nähernden Familien angehören.

3) Die botanische und natürliche Classification der Medicamente pflanzlichen Ursprungs ist die einzig wissenschaftliche und rationelle. *W.*

Mittheilung aus dem pharmaceut. Laboratorium.

Von Dr. E. Hoffmann-Kandel.

Infundirapparate mit constantem Niveau und Petroleumheizung.

Mit Einführung der deutschen Pharmacopöe wurde zur Zeit die Bereitung der Decocte und Infusionen durch längere oder kürzere Digestion im Wasserbade obligatorisch und für manches pharmaceutische Laboratorium, in dem die tägliche

Heizung des Dampfapparates sich nicht rentirt, ward die Beschaffung eines geeigneten Infundirapparates erforderlich.

Wer in der glücklichen Lage ist, Leuchtgas als Brennmaterial verwenden zu können, dem dürfte es wohl weniger schwer halten, ein kleineres, rasch in Thätigkeit tretendes Wasserbad in irgend einer Weise zu construiren.

Weniger günstig gestaltet es sich, wo man genöthigt ist, den verhältnissmässig theuren Alkohol zu benutzen. —

Die Verwendung von Petroleum als Heizmaterial war wohl bereits in der Einführung begriffen, doch liess die Construction der damals in Anwendung gebrachten Brenner noch Manches zu wünschen übrig und trotz mannichfacher Versuche damit, schien es mir immerhin noch räthlicher, für Infundirapparate davon abzusehen und mit möglichst ökonomischer Ausnutzung auch fernerhin Alkohol zum Heizen zu verwenden. —

Da nun Alkohol bei ungehindertem Luftzutritt allein schon fast vollständig zu Wasser und Kohlensäure verbrennt, so hat die Art der etwa verwendeten Lampe weniger Einfluss.

Bei gewöhnlichen einfachen Lampen resultirt eine grössere Flamme; bei solchen mit doppeltem Luftzug eine kleinere, aber um so intensivere.

Die aus derselben Gewichtsmenge Alkohol entwickelte Wärme bleibt sich quantitativ ganz gleich.

Es kommt also mehr die Form und Dimension der Gefässe, in denen die Infusen und Decocten bereitet werden sollen, in Betracht, besonders aber Vermeidung von jedem überschüssigen Wasser bei Herstellung des erforderlichen Dampfbades. Denn Wasser bedarf ja, um auf gleich hohe Temperatur erhitzt zu werden, eine weitaus grössere Wärmemenge, wie die meisten andern Körper, insbesondere Metalle.

Wählte man nun ein Wasserbad von sehr geringem Inhalt, so lief man Gefahr, dass das Wasser darin bei einer halbstündigen Digestion jedesmal verdampfe und ersteres daher ausser Thätigkeit gesetzt werde.

In chemischen Laboratorien verwendet man zu ähnlichen Zwecken längst Wasserbäder mit constantem Niveau, in wel-

chem durch irgend eine Vorrichtung das verdunstende Wasser sich immer wieder ersetzt.

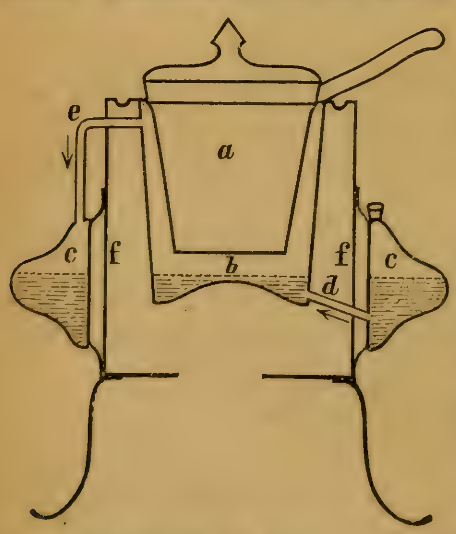
Auch zu obigem Zwecke schien nur dies in ähnlicher, wenn auch einfacherer Weise practisch erreichbar zu sein, da es sich hier nicht um tagelanges, sondern höchstens um stundenlanges in Thätigkeitsetzen des Wasserbades handelte.

Fabrikant Mürrle in Pforzheim unternahm zur Zeit auf mein Ersuchen die Herstellung derartiger Infundirapparate mit constantem Niveau und jetzt nach mehrjähriger, fast täglicher Benutzung eines solchen, glaube ich in der Lage zu sein, deren Zweckmässigkeit bestätigen zu können.

Als Spirituslampe dient mir eine einfache messingblechene, deren Docht aus einem Drahtcylinder besteht, dessen unterer Theil mit Baumwolle, der obere Theil dagegen mit Asbest oder Glaswolle ausgefüllt war, um das missliche Verkohlen der Baumwolldochte zu verhüten.

Mit dieser Spirituslampe wird in etwa drei Minuten ein volles Dampfbad hergestellt, mittelst der Bunsen'schen Gaslampe in einer Minute.

Die Construction des Infundirapparates ergiebt sich aus dieser Skizze und bedarf kaum eines besondern Commentars;



a) Infundirbüchse,

b) Kesselchen fingerhoch mit Wasser angefüllt,

c) ringförmiges Wasserreservoir von circa einem Liter Inhalt durch *d* mit dem Kesselchen communicirend; aus letzterem tritt überschüssiger Dampf durch Röhre *e* ins Reservoir, condensirt sich dort, wofür eine äquale Menge Wasser durch *d* ins Kesselchen zurückfliesst.

f) Mantel aus Schwarzblech mit Fuss. —

Erst nach längerem Gebrauch wird ein kleiner Ersatz etwa verdampfenden Wassers erforderlich sein.

Als zweckmässig hat sich nachträglich erwiesen, dass die Flamme einigermaassen regulirbar d. h. nach fünf bis zehn Minuten dauernder intensiver Wirkung auf ein Minimum beschränkt werden kann.

Es ist dieses bei Gaslampen sehr leicht, für die seither in Anwendung gekommenen Spirituslampen in keineswegs noch ganz befriedigender Weise zur Ausführung gelangt. —

Der Fortschritt aber in der Construction der Petroleumbrenner zu Heizzwecken, im Verein mit dem billigen Preis dieses Brennmaterials, veranlasste die Herren Mürrle in Pforzheim und Esser in München, auch Infundirapparate mit constantem Niveau nach obigem Princip für Petroleumheizung herzustellen.

Ein mir kürzlich von ersterem Fabrikanten zur Prüfung übersandter Apparat dürfte mit unwesentlichen Abänderungen kaum etwas zu wünschen übrig lassen und ganz geeignet und berechtigt sein, die Spiritusheizung zu verdrängen und, was Billigkeit anlangt, mit Gas in Concurrenz zu treten. Mürrle hat zu seinen Apparaten sich der von O. Wollenberg[1] construirten Rundbrenner bedient, welche sich durch eminente Heizkraft und sichere Regulirung auszeichnen.

In längstens zwei Minuten ist ein volles Dampfbad hervorgebracht, welches nach Zurückschrauben der Flamme auf ein Minimum, stundenlang mit kaum nennenswerthem Verbrauch von Petroleum auf dieser Temperatur gehalten werden kann. —

Die Bereitung eines Infusums oder Decoctes ist in der denkbar kürzesten Zeit auszuführen; Versuche ergaben bei Verwendung einer zinnernen Infundirbüchse bei 150 g. Inhalt einen Verbrauch von Petroleum von circa 10 — 12 g.

Wie zur Bereitung von Infusen und Decocten kann auch dieser Apparat mit Vortheil benutzt werden zum Trocknen, Abdampfen, zum Schmelzen von Fett und Salben etc. Zu letzterem Zweck verwende ich einen weissblechernen, conischen circa einen Liter haltenden Einsatz.

---

1) Vergl. Industrieblätter 1876, p. 416.

Während Alkohol beim Verbrennen keiner besonderen Luftzufuhr bedarf und die entwickelte Wärme sich directer überträgt, ist dieses bei der Petroleumflamme nicht der Fall; hier erfolgt die vollständige Verbrennung nur unter starkem Zug. Die Uebertragung der Wärme geschieht durch erhitzte Luft und Verbrennungsproducte.

Eine Folge davon ist, dass mit diesen fast unvermeidlich ein nicht unbeträchtlicher Theil des Heizeffectes verloren geht und nach oben abgeführt wird.

Mit Berücksichtigung dieser Thatsache habe ich versucht, bei der erforderlichen starken Flamme des Infundirapparates denselben durch einen Aufsatz nach Art der sogenannten Wasserbadtrichter auch zur Aufnahme grösserer Abdampfschaalen einer Rotunde für drei Infundirbüchsen geeignet zu machen und anscheinend mit bestem Erfolg. Der Aufsatz wird durch die abströmende, erhitzte Luft und die Verbrennungsproducte allein schon auf 100° erhitzt, so dass im Zeitraum von 8—10 Minuten ein grösseres Dampfbad von demselben Effect, wie das des geheizten Dampfapparates, bewirkt wird und dessen Anheizung in vielen Fällen erspart werden kann.

In den Aufsatz selbst passen alle Theile meines vorhandenen Dampfapparates — Rotunde für drei Infundirbüchsen, zinnerne, porzellanene, kupferne Abdampfschaalen etc.

An eine zweckmässige Construction eines solchen Apparates zu möglichst vielseitiger Verwendung würde ich mit Rücksicht auf den von Mürrle seither construirten Infundirapparat noch folgende Anforderungen stellen:

Der untere Theil des Apparates müsse in seinen Dimensionen etwas kräftiger, stabiler gewählt werden; der Petroleumbehälter möglichst die doppelte Menge fassen.

Das Wasserreservoir, welches hier bei lang fortgesetzter Thätigkeit sehr heiss wird, dürfte der Mantelhülle weniger Oberfläche bieten, wenn dies selbst auf Kosten der seitherigen gefälligen Form erreicht werden müsste; die Dimensionen des Apparates müssen so gewählt sein, dass sie sich den vorhandenen Gefässen des Dampfapparates anpassen. Nach Abneh-

men des Reservoirs und Kessels und Ueberstürzen eines einfachen Blechmantels könnte der vorhandene Brenner auch zum directen Erhitzen anderer Gefässe über der Flamme Verwendung finden und so den gewöhnlichen Petroleumherd ersetzen.

Ich glaube, dass es bei Neuanfertigung solcher Infundirapparate nicht schwer fallen würde, dies zu berücksichtigen.

Zum Schluss will ich noch einige Beobachtungen über Petroleumheizung selbst anführen; es mögen dieselben vielleicht geeigneten Orts in Erwägung gezogen werden: So sehr auch im Ganzen die neu construirten Brenner sich vervollkommt haben und, was Heizeffect und Regulirung des Dochtes anlangt, Vorzügliches leisten, haftet jedoch allen Petroleumlampen gleichmässig ein in der Construction derselben gelegener Missstand an, nämlich dass die Luftzufuhr — Zug — nicht der grösseren oder kleineren Flamme sich anpasst und mit dieser gleichzeitig regulirt wird.

So lange solches nicht stattfindet, sind auch regulirbare Petroleumflammen, die das Prädicat „geruchlos“ verdienen, illusorisch. —

Es scheint mir das bis zu einem gewissen Grad nicht so überaus schwierig erreichbar zu sein z. B. bei dem Wollenberg'schen Brenner durch mit dem Docht correspondirendes Auf- und Abschieben des Flammenspalters.

Auch ein anderer Weg sei angedeutet, auf dem möglicherweise in dieser Richtung ein Fortschritt erreicht werden könnte.

Die seither verwendeten Dochte, mittelst deren das Petroleum aufgesaugt und vor dem Verbrennen in Dampf verwandelt werden muss, bestehen aus organischer Faser-Baumwolle; sie werden nach einiger Zeit durch die Hitze der Flamme zerstört, verkohlt und verlieren dadurch ihre Capillarität.

Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass ein Docht aus Glaswolle (Schlackenwolle?) bei ausgezeichneter Capillarität durch die Flamme nicht zerstört wird. —

Ich benutzte dazu einen $1^1/_2$ Cent. hohen Blechcylinder, der dicht mit Glaswolle umsponnen war, und sich auf den zurückgeschraubten Docht eines gewöhnlichen Rundbrenners setzen lässt.

Zum Aufsaugen des Petroleums aus dem Behälter genügte ferner ein federkieldicker Baumwollfaden.

Die Regulirung der Flamme könnte bei feststehendem Docht durch Verschieben der denselben einschliessenden, beweglichen Blechhülse geschehen. —

Auf diesem Wege möchten gerade die grössten Schwierigkeiten, welche bei Rundbrennern von grösseren Dimensionen durch das so schwierige, gleichmässige Verschieben eines 15—20 Cent. im Umkreis betragenden Dochtes entgegentreten, wegfallen und ein Ueberschrauben der Flamme — also Russen — niemals stattfinden können.

Practische Notizen.

Von C. A. Müller in Sangerhausen.

Auf die Beschreibung der von mir eingeführten Apparate und Utensilien im Aprilheft des Archivs von diesem Jahre sind mir vielfache anerkennende Schreiben zugegangen, die Anfragen wegen Bezugsquellen enthalten. Ich glaube desshalb im Interesse der Herren Collegen zu handeln, wenn ich zur Sicherung der soliden Anfertigung und der Brauchbarkeit die Lieferung selbst übernehme, ein Preisverzeichniss durch die pharmaceutische Zeitung bekannt mache und andere von mir getroffene Einrichtungen veröffentliche. Ich lasse eine solche nachstehend folgen.

Contobuch für Apotheker.

Dasselbe besteht aus einzelnen Blättern in Quartformat, auf die aus der Zeichnung ersichtlichen Weise liniirt, und zwei Pappdeckeln von derselben Grösse. An den Stellen der fünf Flecke *aaa* sind die Blätter sowohl wie die Deckel durchlocht. Die Löcher dienen zum Heften des Buches mittelst entsprechend starken und weiten Gummiringen. Die-

Zu Seite 54.

	Soll		Haben	
	ℳ	₰.	ℳ	₰.

Monat.	Dat.	

	Soll		Haben	
	ℳ	₰	ℳ	₰

c b a a a a a c b

Monat.	Dat.	

b c

a

a

a

a

a

b c

ses geschieht leicht und schnell in folgender Weise. Die fünf Ringe werden zuvörderst mit einem zusammenliegenden Ende je durch ein Loch eines Deckels gesteckt, auf der Aussenseite des letzteren ein mässig starker Draht von der Länge der Deckelhöhe durch die gebildeten Oesen der Gummiringe geschoben, und dann die Ringe auf der Innenseite des Deckels straff gezogen, so dass also nun der Draht von den Ringen festgehalten wird, und anderseits der Draht das Durchgleiten der Ringe durch die Löcher verhindert. Das weitere Heften geschieht am zweckmässigsten vermittelst Haarnadeln. Fünf derselben werden je auf ein Ringende auf der inneren Deckelseite geklammert und nun wie eine Schnürnadel zum Anheften der Blätter gehandhabt. Zu jedem einzelnen Aufheften wird ein Pack von 30 bis 40 Blättern, die so auf einander liegen, dass die Löcher auf einander fallen, genommen. Mit jeder Nadel wird einzeln nach der Reihe der Löcher, aber das Blätterpack jedes Mal ganz durchstochen. Die Gummiringe werden nach jedem Durchstechen erst lose nachgezogen und nach dem Durchziehen des letzten sämmtlich straff angezogen. Mit Wiederholung dieses Heftens wird fortgefahren, bis das Buch eine genügende Stärke erhalten hat, der zweite Deckel in gleicher Weise angefügt, wie der erste durch einen Draht befestigt, und schliesslich werden die Nadeln durch Ausklammern beseitigt.

Diese ganze Arbeit, deren Beschreibung freilich vieler Worte bedarf, ist bei einem Buche von 8 Ctm. Stärke, das 600 bis 700 Blätter enthält, in einer Viertel-Stunde vollendet. Durch mehrmaliges Auf- und Zuklappen des Buches an verschiedenen Stellen legen sich die Ringe in den Blätterlöchern ganz gleichmässig straff, und die Anfangs noch aus dem zuletzt angehefteten Deckel hervorstehenden Ringösen legen sich fest auf den Befestigungsdraht.

Die Elasticität der Ringe bedingt, dass das Buch aufgeschlagen gefällig liegt, und nach dem Zuschlagen sofort wieder gut schliesst. Um die günstige Lage bei dem Aufschlagen noch zu befördern, sind die Deckel aus zwei Theilen zusammengesetzt, die an der punktirten Linie *bb* durch

Leinen verbunden sind, so dass sich der grössere Deckeltheil leicht hin und her bewegt.

Der Gebrauch bei dem Eintragen ergiebt sich aus den Angaben in der Zeichnung. Für jedes Conto werden besondere Blätter eingerichtet, und die Namen genau nach dem Alphabet eingetragen. Soll ein neues Conto angelegt werden, oder ist zur Fortsetzung eines Contos ein neues Blatt erforderlich, so wird dieses auf der Stelle der punktirten Linie *cc* umgeknifft und vorläufig im Buche auf der bezüglichen Stelle zwischen gelegt. Ein Herausfallen oder Schiefschieben desselben ist bei guter Handhabung nicht zu befürchten, wie sich aus der Praxis erweist und durch die Elasticität des Heftmaterials bedingt wird, nachdem nach der vorgeschriebenen Weise die eingelegten Blätter mit der umgeknifften Rückseite unmittelbar an den Gummi zu liegen kommen. Haben sich zu viel Einlageblätter angesammelt, so wird das ganze Buch umgeheftet. Zu diesem Zwecke wird das ganze Buch durch Ausziehen der Drähte und Gummiringe aufgeheftet, die durch den Kniff schon von aussen in dem Blätterpack des ganzen Buches kenntlichen Einlageblätter wieder glatt gelegt, und, wie schon beschrieben, von neuem geheftet. Bei einem regelmässigen Apothekengeschäftsgange braucht dieses Umheften, nachdem das Buch längere Zeit im Gange ist, jährlich nur ein höchstens zwei Mal zu geschehen. Bei diesem Geschäfte können zugleich die veralteten Conto beseitigt werden.

Da die Namen genau alphabetarisch geordnet gehalten werden können, so ist das Nachschlagen in einem solchen Buche bei weitem schneller auszuführen, als bei jeder anderen Bucheinrichtung, wo man zum Nachschlagen eines besonderen Registers bedarf, um die Contoseite ausfindig zu machen. In Folge dessen wird das Eintragen erleichtert. Die Buchung der einzelnen Conto kann fortlaufend viele Jahre hindurch fortgeführt werden; und dadurch wird die lästige Anlage von Contobüchern für jedes einzelne Jahr vermieden. Ebenso ist leicht bei den einzelnen Conto bezüglich der Sicherheit der Kunden, Gewährung von Preisermässigungen, Ausziehung

früherer Conto u. d. m. auch aus früheren Jahrgängen nach zu kommen, und das Nähere bei den Kunden mit gleichen Namen zu ersehen, deren Conto genau nach dem Wohnort, Stand und Vornamen geordnet geführt werden können.

B. Monatsbericht.

Gefrierpunkt des Aethyläthers.

Die Angaben der Lehrbücher über den Gefrierpunkt des Aethers sind sehr verschieden. Vauquelin und Fourcroy gaben im Anfange dieses Jahrhunderts an, der Aether beginne bei — 31° zu krystallisiren in langen, glänzenden, weissen Blättchen und bilde bei — 44° eine vollständig feste, krystallinische Masse. Später haben Thénard und Mitschell gezeigt, dass reiner Aether diese Eigenschaft nicht besitzt; ersterer giebt an, er gefriere nicht bei — 50°, letzterer, er bleibe selbst bei — 99° noch flüssig. Trotzdem ist die Vauquelin'sche Angabe in verschiedene grössere Lehrbücher und daraus auch in viele kurze Grundrisse übergegangen. A. P. N. Franchimont hat nun Versuche angestellt mit absolut reinem wasser- und alkoholfreien Aether und die Mitschell'sche Angabe bestätigt gefunden. Als dagegen der Verfasser gewöhnlichen Aether, der also Alkohol und Wasser enthält, auf — 31° und niedriger abkühlte, bildeten sich weisse Flocken, die aber, einmal entstanden, sich nicht vermehrten. Die Bildung dieser Krystalle kann Herr Franchimont also bestätigen, aber er glaubt nicht, dass es Aether-, sondern dass es Eiskrystalle sind. Dagegen konnte er das vollständige Festwerden bei — 44° zu einer krystallinischen Masse nie beobachten. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 830.*) *C. J.*

Darstellung von Aethylenglycol.

Nach der Methode von Hüfner und Zeller wird Aethylenglycol dargestellt, indem man ein Gemisch von 5 Thln. Bromaethylen, 4 Thln. Kaliumcarbonat und 16 Thln. Wasser 36 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe erwärmt.

Grossheintz verband mit dem Rückflusskühler einen Kaliapparat zur Absorption der entweichenden Kohlensäure und leitete die durch den Kaliapparat nicht absorbirten Gase in Brom. Er erhielt auf diese Weise von 1200 g. Aethylenbromid 175 g. Bromide, die nach der Methode von Hüfner und Zeller verloren gehen. Es bestehen diese Bromide der Hauptsache nach aus gebromtem Aethylenbromid. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XVIII. No. 2. pag. 57.*) Dr. *E. H.*

Polymeres Aethylenoxyd.

Wurtz überliess Aethylenoxyd in einem geschlossenen Gefässe längere Zeit sich selbst und fand, dass sich dasselbe nach etwa einem Jahre in eine weisse krystallinische Masse verwandelt hatte. Die Analyse dieses Körpers ergab, dass in dem vorliegenden Falle eine Polymerisation des Aethylenoxyds stattgefunden haben muss, indem der neue Körper genau die gleiche procentische Zusammensetzung wie Aethylenoxyd hatte. (*Annales de Chimie et de Physique. V. Série. Tome XI. pag. 223 und 224.*) Dr. *E. H.*

Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.

Vor etwa 20 Jahren wurde von Berthelot durch Einwirkung von $H^2 SO^4$ auf $C^2 H^4$ eine Sulfosäure erzielt, die beim Kochen mit Wasser Aethylalkohol gab. Dieselbe Reaction gab, mit Acetylen versucht, Berthelot einen Körper, der bei 100^0 siedete, und den er ohne weitere Analyse für einen ungesättigten Alkohol — Vinylalkohol — erklärte.

$$C^2 H^2 + H^2 O = C^2 H^4 O.$$

Die Existenz dieses ungesättigten Alkohols wurde mehrfach in Zweifel gezogen und haben jetzt H. Lagermark und A. Eltehoff die Reaction von neuem versucht. Nach Berthelots Vorschrift wurde das Acetylen in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln gesammelt, $H^2 SO^4$ vom spec. Gewichte 1,35 hinzugegeben, durch Paraffin luftdicht verschlossen und während einiger Tage öfters geschüttelt. Beim Verdünnen mit Wasser trat deutlicher Aldehydgeruch auf. Bei der Destillation bildet sich durch Condensation des Aldehyds Crotonaldehyd, wie Kekulé gefunden hat, dass bei der Destillation von Aldehyd aus saurer Flüssigkeit derselbe unter Abgabe von

Wasser in Crotonaldehyd übergeht. Die Verfasser fanden, dass das einzige Product der Einwirkung von H^2SO^4 auf C^2H^2 Aldehyd ist, den Berthelot irrthümlich für den isomeren Vinylalkohol erklärt hat. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 637.*)
C. J.

Chlorbromkohlenstoff

aus Trichloressigsäure erhielt J. H. vant Hoff durch Einwirkung von Brom auf trichloressigsaures Kali:

$$CCl^3 . CO^2K + Br^2 = CCl^3Br + CO^2 + KBr.$$

Die Zersetzung vollzieht sich in 6 Stunden bei 110 bis 120° in verschlossenen Röhren. Eine entsprechende Umwandlung durch Chlor oder Chlorjod erfuhr das Kaliumsalz nur äusserst schwierig; selbst nach langanhaltender Einwirkung wurde nur wenig schweres Oel erhalten, das wohl CCl^4 war. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 678.*) *C. J.*

Trichloressigsäureanhydrid

erhielten E. B. Buckney und Al. L. Thomson, indem sie Trichloressigsäure mit einem Ueberschusse von PCl^3 zwei Tage lang in einer mit Kühlrohr versehenen Retorte erhitzten. Das Anhydrid bildet sich nach folgender Gleichung

$$3\begin{pmatrix}C^2Cl^3OOH\\C^2Cl^3OOH\end{pmatrix} + PCl^3 = 3\left(\begin{matrix}C^2Cl^3O\\C^2Cl^3O\end{matrix}>O\right) + H^3PO^3 + 3HCl.$$

Das Phosphorchlorür wirkt daher einfach als wasserentziehendes Agens, welches Wasser sich mit Phosphorchlorür umsetzt in phosphorige Säure und Salzsäure. Das Trichloressigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, die einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch hat und bei 222 bis 224° siedet. Es geht schon bei der geringsten Spur Feuchtigkeit in die Säure über. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 698.*)
C. J.

Aethylmerkaptan

hat P. Claesson von neuem studirt.

Zur Darstellung desselben verwandte er aetherschwefelsaures Natron, welches mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat in einer tubulirten Retorte gelinde erhitzt

wurde. Die uncondensirten Dämpfe wurden, um den üblen Geruch zu beseitigen, aus der Vorlage in Kalilauge geleitet, welche sowohl H^2S als C^2H^5HS absorbirt. Ein Kühlrohr anzuwenden ist nicht zweckmässig, weil sich in demselben leicht eine feste krystallisirte Verbindung von Merkaptan und Wasser bildet und das Rohr verstopft. Auf diese Weise erhält man aus 1 Liter Alkohol und 350 g. KOH 280—290 g. rohen Merkaptans, welches circa 70—80 % C^2H^5HS enthält; das übrige ist einfaches Aethylsulfid. Ein von H^2S völlig freies Mercaptan erhält man leicht durch wiederholtes Umschütteln mit einer verdünnten Kalilösung und nachherige Rectification über etwas Quecksilberoxyd.

Natriummerkaptid $Na . S . C^2H^5$. Zeise hat die Alkaliverbindungen des Merkaptans durch Auflösen der Metalle in dem Sulfhydrat dargestellt. Zweckmässiger ist es, das Merkaptan vorher mit reinem Aether zu verdünnen und grosse Stücke von Natrium zu verwenden. Die Wasserstoffentwicklung geht dann ruhig vor sich, und das Merkaptid schiesst in voluminösen, schneeähnlichen Massen an. Nach dem Abdestilliren des Aethers bildet das Merkaptid eine amorphe, lockere, schneeweisse Masse.

Merkaptan und in noch viel höherem Grade die Alkalimerkaptide wirken sehr stark reducirend. Von organischen Verbindungen hat Verfasser in dieser Beziehung bis jetzt nur das Nitrobenzol untersucht, welches leicht zu Azobenzol reducirt wird. In welcher Weise das Merkaptid hierbei oxydirt wird, ist noch nicht untersucht.

Im indifferenten Gasstrom kann das C^2H^5NaS ohne Zersetzung bis 200° erhitzt werden; bei höheren Temperaturen zerfällt es in Schwefelnatrium und Einfach-Schwefeläthyl:

$$2\,C^2H^5NaS = Na^2S + (C^2H^5)^2S.$$

Thalliummerkaptid $Tl . S . C^2H^5$ wird erhalten durch Schütteln einer Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul mit Merkaptan, wobei es sich als gelber, käsiger Niederschlag abscheidet, ist in indifferentem Gasstrom sehr beständig, wird aber an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erhitzen oxydirt.

Nickelmerkaptid $Ni . S^2 . (C^2H^5)^2$ wird erhalten, indem man eine ammoniakalische Lösung von Nickelchlorür mit Merkaptan versetzt. Es scheidet sich als voluminöse, nach dem Trocknen schön chocoladenbraune Verbindung ab. Analoge Zusammensetzung haben Cobalt-, Zink- und Cadmiummerkaptid.

Quecksilbermerkaptid. P. Claesson empfiehlt folgende Methode zur Darstellung eines reinen Products. Eine Lösung von Quecksilbercyanid wird mit Merkaptan geschüttelt, das Merkaptid scheidet sich dann als eine weisse, verfilzte Masse von langen, äusserst feinen und biegsamen Nadeln aus. Wird das Ganze erhitzt, so bekommt man als Bodensatz das Merkaptid in der Form eines völlig farb- und geruchlosen Oeles. Auf die niederen Oxydationsstufen der Metalle Iridium, Ruthenium und Osmium wirkt das Merkaptan gar nicht, auf die höheren nur reducirend, dagegen bildet es ein Palladiummerkaptid als schön gelbes Pulver. Erst bei beginnender Glühhitze wird dieses zersetzt, und beim Entglimmen steigt die Temperatur so hoch, dass das Palladium zu grossen Kugeln schmilzt. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass das Merkaptan für die Reindarstellung der Platinmetalle von grossem Nutzen sein kann, namentlich um Platin absolut frei von Iridium zu bekommen und kleine Mengen Platin von den Osmium-Iridiummetallen zu trennen.

Zinnmerkaptid $Sn . S^4 . (C^2 H^5)^4$. Schüttelt man eine wässrige Lösung von $Sn Cl^4$ mit $C^2 H^5 HS$, so setzt sich am Boden ein farbloses Oel ab, welches reines Zinnmerkaptid ist. Aus dieser Reaction geht hervor, dass das Zinn wirklich als $Sn Cl^4$ sich in Lösung befinden muss. Nun werden aber höchstens 20% des gelösten Zinns in Merkaptid umgesetzt, woraus sich folgern lässt, dass das übrige als sogenanntes salzsaures Zinnoxyd anwesend ist. Mit je mehr Wasser die Lösung verdünnt ist, desto weniger Zinnmerkaptid wird gebildet. Man hätte hiernach ein Mittel, die Zersetzung von $Sn Cl^4$ durch $H^2 O$ zu verfolgen; allein die Schwierigkeiten der quantitativen Bestimmungen machen genaue Resultate fast unmöglich.

Wismuthmerkaptid $Bi . S^3 . (C^2 H^5)^3$ gehört zu den best charakterisirten Merkaptiden. Die Wismuthsalze sind fast ebenso empfindlich gegen Merkaptan, wie die Bleisalze gegen $H^2 S$. Wird eine Lösung von Wismuthnitrat mit Merkaptan versetzt, so krystallisirt das Merkaptid in Krystallaggregaten von langen, biegsamen, schöngelben Nadeln aus.

Arsenmerkaptide. Die Verbindungen der Elemente Arsen, Antimon und Phosphor mit Merkaptan zeichnen sich durch ihre leichte Oxydirbarkeit an der Luft aus, wobei die entsprechenden Oxyde und Aethylbisulfid gebildet werden.

Arsenchlorid wirkt ziemlich kräftig auf Merkaptan ein, aber selbst beim Erhitzen bis 100° geht die Reaction doch

nicht weiter, als zur Bildung des Körpers $As \cdot {(SC^2H^5)^2 \atop Cl}$.
Das vollständige Merkaptid wird am besten in folgender Weise dargestellt. $AsCl^3$ wird in Aether gelöst und nun vorsichtig mit C^2H^5NaS versetzt, jedoch so, dass immer $AsCl^3$ vorwaltet. Um diesen Ueberschuss von Chlorid zu beseitigen, wird trockenes H^3N hineingeleitet. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des Aethers ist das Product völlig chlorfrei. Beide Verbindungen sind widrig riechende Oele, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden können.

Kohlenmerkaptide. In der Reihe der Fettkörper werden im allgemeinen durch Einwirkung der Alkalimerkaptide die Haloïde, welche Stellung sie auch einnehmen, unter starker Wärmeentwicklung durch die Gruppe $S \cdot C^2H^5$ substituirt. So setzen sich z. B. die Haloïdverbindungen der fetten Alkohol- und Säureradikale sehr leicht mit den Alkalimerkaptiden um. Auch in Säuren, wie z. B. Monochloressigsäure, wird Chlor in derselben Weise sehr leicht ausgetauscht.

Kohlentetramerkaptid. $C \cdot S^4 \cdot (C^2H^5)^4$ wird am besten dadurch erhalten, dass eine bestimmte Menge met. Natriums in absolutem Alkohol gelöst wird, und nachher die berechneten Mengen erst von Merkaptan und darauf von CCl^4, gleichfalls in Alkohol gelöst, zugesetzt werden. Nach einigen Augenblicken scheidet sich das gebildete $NaCl$ aus und das Ganze geräth durch die bei der Reaction freiwerdende Wärme ins Sieden. Nach Verdunsten des grössten Theils des Alkohols wird mit H^2O gefällt und das ausgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt unter Beseitigung des ersten und letzten Theils des Destillats. Das Merkaptid ist ein lichtgelbes, eigenthümlich übelriechendes Oel.

Dikohlenhexamerkaptid $C^2 \cdot S^6 \cdot (C^2H^5)^6$ wird analog aus C^2Cl^6 dargestellt. Ein beinahe farbloses Oel, welches erst bei hohen Kältegraden anfängt fest zu werden. (*Journ. für pract. Chem. Bd. 15. S. 193.*) *C. J.*

Ueber die Destillationsproducte der Xanthogenate

berichten A. Fleischer und W. Hanko.

1) Destillationsproducte der Kalium- und Natriumsalze. Beide geben wesentlich die nämlichen Producte. Die trocknen Salze liefern ein homogenes Destillat, aus welchem abgeschieden wurden: Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulfid,

Aethylbisulfid, von den Gasen Kohlenoxysulfid. Die wasserhaltigen Salze lieferten eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit, die Merkaptan, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, beide Schwefeläthyle, von den Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthielt.

Als Rückstand bei der Destillation blieben kohlensaure Salze nebst etwas Schwefelverbindung der Alkalien zurück.

2) Destillationsproducte des Bleixanthogenats. Es sind dieselben wie die der trocknen Alkalisalze, nemlich Schwefelkohlenstoff, Aethylmono- und -bisulfid, dann Kohlenoxysulfid und zwar in erheblicher Menge. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1293.*) *C. J.*

Krystallisirte essigsaure Magnesia

erhielt Patrouillard, indem er:

I. 600 g. krystallisirte Essigsäure nur mit soviel Wasser verdünnte, als absolut nöthig ist, um die kohlensaure Magnesia unter Aufbrausen zu lösen. Gegen Ende wurde die Lösung im Wasserbade erwärmt, die neutrale Lösung filtrirt und über sehr concentrirter Schwefelsäure verdunstet. Sehr schöne durchscheinende Krystalle blieben zurück.

II. Eine concentrirte essigsaure Magnesialösung mit einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Aether geschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Es schied sich am Boden des Gefässes eine concentrirte Schicht ab, welche am anderen Morgen vollständig in glänzenden Krystallen angeschossen war. Die Winkel der Krystalle hat Verf. noch nicht gemessen. Sie müssen jedoch Krystallwasser enthalten, da sie in feuchter Luft zerfliessen und in trockner Luft verwittern.

Essigsaure Magnesialösung überzieht sich nach einiger Zeit in einem weiten Gefässe mit einer Decke, welche rasch zunimmt. Solide Körnchen bilden sich unter derselben und fallen gleichsam wie Stalactiten auf den Boden.

Diese Bildungen schreiten so lange fort, bis alle essigsaure Magnesia umgewandelt ist. Das Product dieser Gährung ist vorzugsweise kohlensaure Magnesia, dann ameisensaure Magnesia und Methylalkohol. Die Structur des Fermentes wird Verf. weiter untersuchen. (*Répertoire de Pharmacie. No. 7. Avril 1877. p. 199.*) *Bl.*

Ueber carbaminsaure Salze

berichtet E. Drechsel.

1) Carbaminsaures Ammon. H. Rose beobachtete zuerst, dass CO^2 und NH^3 im trocknen Zustande sich im Verhältnisse 1 : 2 Volumen zu einer weissen, flüchtigen Masse vereinigen, die er als sogenanntes wasserfreies kohlensaures Ammoniak betrachtete. Auch wenn Kohlensäure und Ammoniak in wässriger Lösung zusammentreffen, bildet sich Carbaminsäure. Leitet man z. B. CO^2 in Kalkmilch, die mit dem 3—4fachen Volum starken wässrigen Ammoniaks verdünnt ist, so löst sich der Kalk zu einer ganz oder fast ganz klaren Flüssigkeit auf, die carbaminsauren Kalk gelöst enthält. Beim Erhitzen zersetzt sich diese Lösung unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk, mit verdünntem $Na^2 CO^3$ versetzt giebt sie sofort einen Niederschlag von $Ca CO^3$. Diese Thatsachen geben ein interessantes Material ab für die Beantwortung der Frage: ob das wässrige Ammoniak Ammoniumoxydhydrat $NH^4 OH$ oder blos Ammoniak NH^3 enthält. Offenbar kann nur das letztere der Fall sein und eben so kann die Kohlensäure beim Zusammentreffen mit $H^2 O$ kein Hydrat bilden, sonst wäre die Bildung von kohlensaurem Ammon unvermeidlich. Eine Lösung von carbaminsaurem Ammon geht allmählich durch Aufnahme von 1 Molecül $H^2 O$ in kohlensaures Ammon über.

2) Carbaminsaurer Kalk wird sehr leicht rein erhalten auf folgende Weise: In starkes wässriges Ammoniak leitet man CO^2 und setzt von Zeit zu Zeit etwas frische Kalkmilch hinzu, bis keine Lösung mehr erfolgt, sondern eine Ausscheidung von Krystallen beginnt. Man lässt absetzen, filtrirt die Lösung direct in das gleiche Volum auf 0^0 abgekühlten absoluten Alkohols. Es entsteht ein dicker, amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Man saugt dann die Mutterlauge davon ab, wäscht zunächst mit einer Mischung von gleichen Volumen absoluten Alkohols und starken Ammoniaks, hierauf mit absolutem Alkohol, zuletzt mit absolutem Aether und trocknet dann durch einen trocknen Luftstrom. Der so dargestellte carbaminsaure Kalk bildet ein sehr feines, krystallinisches Pulver. Mit Wasser übergossen giebt es zunächst eine klare Lösung, geht aber dann bald in sich ausscheidenden $Ca CO^3$ über. Mit concentrirter Ammoniaklösung giebt es eine ziemlich beständige Lösung.

Aehnlich dargestellt wird der carbaminsaure Strontian.

3) Carbaminsaures Natron wird leicht erhalten, indem man zu einer Lösung von carbaminsaurem Ammon in wässrigem Ammoniak allmählig eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat hinzusetzt; je nach Concentration und Temperatur scheiden sich hierbei entweder Krystalle ab oder eine ölige Flüssigkeit, welche beim Schütteln, sowie auf Zusatz von mehr absolutem Alkohol schön krystallinisch erstarrt. Die Krystalle stellen schöne Prismen dar, die Krystallwasser enthalten und sehr leicht verwittern. (*Journ. f. pract. Chem. 16, 180.*) *C. J.*

Oxalsaures Eisenoxydul.

Zur Darstellung dieses vielleicht nächstens Mode werdenden Eisenpräparats giebt Bilteryst folgende Vorschrift an. Man löst 200 g. Eisenvitriol in 600 g. destillirtem Wasser und rührt in diese Lösung eine solche von 180 g. Oxalsäure in 1800 g. Wasser ein. Den hierdurch entstehenden Niederschlag wäscht man durch Decantation gut mit Wasser aus, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn.

Ausbeute : 125 bis 130 g. eines schön gelben, fast geschmacklosen, in Wasser kaum löslichen Pulvers. Dosis = 0,25 g. (*Journ. de Pharmacie. 33. Année. Avril 1877. pag. 124—125.*) Dr. *E. H.*

Darstellung des Acetylens.

Man verschaffte sich bisher Acetylen mittelst Zersetzung von Aethylen und seinen Derivaten, wie Aether, Alkohol, durch Rothglühhitze, ferner durch Einwirkung von in Alkohol oder Amylalkohol gelöstem Kali auf Aethylenbromür, endlich etwa noch durch fortgesetzte Wirkung des electrischen Funkens auf Formen.

Berthelot empfiehlt nun dagegen als bequemstes, einfachstes und ausgiebigstes Verfahren eine zweckmässig geleitete unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, speciell von Leuchtgas. Man lässt die Verbrennung in einem Schornstein über einem Bunsen'schen Brenner vor sich gehen, regulirt den Zutritt von Luft zur Gasflamme in der richtigen Weise und leitet die gasförmigen Verbrennungsproducte mit Hilfe eines Aspirators durch eine Lösung von ammoniakalischer Chlorkupferlösung. In dieser bildet sich nach und nach

ein reichlicher Niederschlag von Kupferacetylür, welcher bis zur gänzlichen Entfernung des Ammoniaks mit destillirtem Wasser gewaschen wird. In dieser Verbindung hat man alsdann einen Körper, welcher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt sofort reines Acetylengas liefert. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome X. pag. 365.*) Dr. *G. V.*

Umwandlung der normalen Brenzweinsäuren in Bernsteinsäure.

Es ist bekannt, dass die Bernsteinsäure leicht erhalten werden kann durch Reduction der Weinsteinsäure und der Aepfelsäure.

Edm. Bourgoin und E. Reboul ist es ferner gelungen, aus Brenzweinsäure, einer Dicarboxylsäure des Amylglykols, Bernsteinsäure und deren Derivate herzustellen.

Als Vermittler erscheint nach ihrem Verfahren das Brom, das aus der Brenzweinsäure als intermediäres Product die Dibrombrenzweinsäure bildet, welche alsdann durch die bei Gegenwart von Wasser oxydirende Wirkung des Broms sich in Dibrombernsteinsäure, Kohlensäure und Wasser umsetzt. (*Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. 25. Tom. p. 376 bis 379.*) Dr. *E. H.*

Elektrolyse der gewöhnlichen Brenzweinsäure.

Reboul und Bourgoin haben gefunden, dass die Brenzweinsäure sich anders als dies bei den anderen organischen Säuren der Fall ist, gegen den elektrischen Strom verhält. Sie ist eine sehr constante Säure, die sich elektrolytisch analog wie eine anorganische Säure zersetzt; sie unterscheidet sich hierdurch sehr wesentlich von der Bernsteinsäure, die in concentrirter alkalischer Lösung sehr leicht in Aethylen und Kohlensäure gespalten wird. Mit der Phtalsäure und der Camphorsäure hat sie die meiste Aehnlichkeit, diese beiden Säuren verhalten sich ganz gleich unter dem Einfluss des elektrischen Stromes. (*Bulletin de la société chimique de Paris. pag. 545 — 548. Tom. XXVII. No. 12.*)

Dr. *E. H.*

Propylen.

Ed. Linnemann hat durch entsprechende Versuche, gegenüber den Angaben anderer Autoren, festgestellt, dass das bei 100° C. in Gegenwart von H^2O nascirende Propylen (C^3H^6) sich nicht mit dem Wasser zu Propylalkohol C^3H^8O zu vereinigen vermag, selbst auch dann nicht, wenn das Wasser bei dieser Temperatur sich im status nascendi befindet. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1111.*) *C. J.*

Festes Dichlorpropionitril.

Das feste Dichlorpropionitril ist nach R. Otto und H. Beckurts eine polymere Modification des flüssigen. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf C^3H^5N neben dem flüssigen Dichlorpropionitril je nach den Umständen in grösserer oder geringerer Menge. Es krystallisirt aus Weingeist in rhombischen Tafeln oder Säulen, die bei 73,5° schmelzen. Kocht man es mit H^2SO^4 und H^2O, so wird es in dieselbe Dichlorpropionsäure $CH^3 . CCl^2 . COOH$ übergeführt, welche die Verfasser aus dem flüssigen $CH^3 . CCl^2 . CN$ erhielten. Dafür, dass das feste Dichlorpropionitril mit dem flüssigen polymer ist, spricht auch die Thatsache, dass es sich in um so grösserer Menge aus dem Propionitril bildet, je niedriger die Temperatur ist, bei der man das Chlor einwirken lässt und umgekehrt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 263.*) *C. J.*

Ueber Metallglyceride

berichtet T. Puls.

Unsere Kenntnisse von dem Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde sind im Ganzen spärliche, obschon bereits Scheele darauf aufmerksam machte, dass Glycerin PbO löst, Chevreul, dass es BaO, SrO und CaO und Pelouze, dass entwässertes Glycerin Kali und Natron in bedeutender Menge aufnimmt. Puls stellte nun eine Anzahl Metallglyceride dar.

1) Kalium-Eisen-Glycerid. Das wasserfreie, abgewogene Glycerin wurde mit der erforderlichen Quantität reinem Eisenchlorid und Kali versetzt, und die Lösung in einer kohlensäurefreien Atmosphäre aufbewahrt. Concentrirte Lösungen dieser Verbindung sind tief kirschroth gefärbt und werden durch Erhitzen nur zum Theil gefällt, verdünnte

dagegen vollständig. CO^2 ruft immer völlige Fällung des Eisenoxyds hervor. Nach einer gewissen Zeit beginnt das Eisenoxyd sich aus der Lösung auszuscheiden, gewissermaassen zu gerinnen, eine Erscheinung, die mit dem Gerinnen des Blutes grosse Aehnlichkeit hat.

2) Kalium-Kupfer-Glycerid. Glycerin hindert gleich Zucker oder Weinsäure die Fällung von CuO durch Alkalien. Das von Glycerin und Kali gelöste Kupferoxyd zeigt nicht dieselben Erscheinungen, wie das Eisenoxyd. Die Lösungen können mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne sich zu ändern, weshalb sie J. Loewe statt der gebräuchlichen alkalischen weinsauren Kupferoxydlösung ihrer grossen Beständigkeit wegen empfiehlt.

3) Barium-Strontium- und Calcium-Glycerid. Behufs Feststellung der von einem Molecüle Glycerin gelösten Mengen BaO, SrO und CaO wurden die Hydrate der beiden ersten als Krystalle mit bestimmtem Wassergehalte, das Kalkhydrat als feines Pulver in geringem Ueberschusse mit bestimmten Mengen wässriger, genau bekannter Glycerinlösungen zusammengebracht und unter häufigem Umschütteln so lange aufbewahrt, bis der Gehalt an aufgenommenem Oxyd sich nicht mehr änderte. Dann wurden die Bestimmungen von BaO und SrO als Sulfate, die von CaO als Oxalat nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt. Da die Menge des Glycerins bekannt ist, die des Wassers zum Theil auch, zum Theil sich aus dem in Lösung gegangenen Oxyd berechnen lässt, so ergiebt die Bestimmung der betreffenden Erde den Lösungseffect des Glycerins für dasselbe.

Es befanden sich in Lösung:

1) $BaO + 5C^3H^8O^3$ bis $BaO + 6C^3H^8O^3$.
2) $SrO + 10C^3H^8O^3$ bis $SrO + 20C^3H^8O^3$.
3) $CaO + 22C^3H^8O^3$ bis $CaO + 34C^3H^8O^3$.

Durch Einleiten von CO^2 werden diese Lösungen völlig gefällt. (*Journal f. pract. Chemie. Bd. 15. S. 83.*) *C. J.*

Salpetersaures Wismuth und Glycerin.

Balmanno Squire hatte gefunden, dass sich neutrales salpetersaures Wismuth in Glycerin lösen lässt und dass diese Lösung eine gewisse Verdünnung mit Wasser verträgt, ohne einen Niederschlag zu geben. Nachträglich stellt sich heraus, dass man die Lösung des Salzes nicht durch Wärme unterstützen darf, weil sonst alsbald, vielleicht durch Bildung von

Nitroglycerin, eine heftige Reaction eintritt, welche die Flüssigkeit aus dem Gefässe treibt und mit Funkensprühen endigt. Ferner ist zu beachten, dass die Lösung nach längerer Aufbewahrung anfängt durch Wasser getrübt zu werden. In der klaren Glycerinlösung entsteht nach Williams durch Kali- oder Natron-Lauge ein Niederschlag, der sich im Uebermaass völlig wieder löst. Die Flüssigkeit ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, ohne sich zu trüben, dagegen entsteht mit Alkohol ein Niederschlag, der sich in Wasser nicht wieder auflöst. Auch durch Kochen bildet sich ein etwas gefärbtes Präcipitat, vielleicht Wismuthsuperoxyd enthaltend. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 337. p. 470 u. 484.*) *Wp.*

Dynamit.

A. Sauer und E. Ador haben den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit bestimmt und gefunden, dass im Dynamit nur Trinitroglycerin enthalten ist, nicht auch Dinitroglycerin. Die Dynamitpatrone wurde mit Wasser angerührt, wobei sich das Nitroglycerin meist sehr schön in einem Spitzglase unten schön klar ansammelte. Das so gereinigte Nitroglycerin wurde mit einer Pipette vorsichtig abgehoben und 12—18 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Bestimmung des Stickstoffs wurde nach mehreren Methoden ausgeführt, jedoch nur die Dumas'sche des Verbrennens mit Kupferoxyd zuverlässig gefunden. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1984.*) *C. J.*

Abkömmlinge der Vanillinsäure

studirten F. Tiemann und K. U. Matsmoto.

1) Nitroacetvanillinsäure $C^{10}H^9NO^7$. Die Vanillinsäure lässt sich nicht direct nitriren. Bei Einwirkung starker HNO^3 wird sie zersetzt und bis zu Oxalsäure oxydirt. Die Nitrirung gelingt jedoch leicht bei Anwendung von Acetvanillinsäure. Die so erhaltene Nitroacetvanillinsäure krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die bei 181—182° schmelzen, unlöslich in kaltem und schwer löslich in heissem Wasser sind.

2) Nitrovanillinsäure $C^8H^7(NO^2)O^4$. Die erstere Säure wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge leicht zu

nitrovanillinsauren und essigsauren Natron zersetzt. Aus der durch Eindampfen conc. und erkalteten Flüssigkeit wird die Nitrovanillinsäure durch verdünnte $H^2 SO^4$ als weisse, krystallinische Masse gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet sie weisse, glänzende Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 937.*) *C. J.*

Ueber eine neue, in grünen Pflanzentheilen vorkommende Säure.

Bougarel gelang es, bei Gelegenheit der Darstellung von Amygdalin aus verschiedenen Pflanzen der Familie der Rosaceen, einen neuen Körper, der in den sogenannten „fetten oder harzigen Substanzen" gewisser Pflanzenextracte vorkommt, zu entdecken.

Indem er den Abdampfungsrückstand von alkoholischen Extracten in Aether aufnahm und den Aether alsdann durch Thierkohle filtrirte, beobachtete er, dass die Kohle alle färbenden Principien zurückhält, während der filtrirte Aether nach der Abdestillation einen krystallinischen Körper ausschied. Diesen Körper reinigte Bougarel und er erkannte ihn als eine Säure, die er Blattsäure nannte. Er stellte verschiedene Salze dieser Säure her und leitete aus der procentischen Zusammensetzung die vorläufige chemische Formel $C^{72} H^{64} O^{16}$ ab.

Er erhielt diesen Körper aus verschiedenen Amygdaleen, dem Maulbeerbaum, Jaborandi und anderen Pflanzen und hofft dessen weite Verbreitung im Pflanzenreiche noch nachweisen zu können. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XVIII. No. 4. u. 5. pag. 148—151.*) Dr. *E. H.*

Oenotannin, Weingerbsäure

ist das adstringirende Princip des rothen Weines, über dessen chemische Eigenschaften bis jetzt nur sehr wenig bekannt war. Gautier theilt darüber mit, dass es eine im reinen Zustande farblose, in kleinen Blättchen krystallisirbare Substanz sei, die ein grosses Bestreben zur Oxydation zeige. Durch oxydirende Mittel wird das Oenotannin in einen roth gefärbten Körper, der genau die Eigenschaften des Weinfarbstoffs besitzt, verwandelt, so dass Gautier zu der Ver-

muthung geführt wird, es sei dasselbe ein Zwischenproduct bei der Entstehung des rothen Weinfarbstoffs. Für diese Ansicht spricht ausserdem der Umstand, dass der rothe Farbstoff des Weins durch reducirende Agentien in einen farblosen Körper übergeführt werden kann. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XXVII. No. 11. pag. 496 bis 498.*) Dr. *E. H.*

Erythrophyll.

Bougarel beschreibt unter diesem Namen einen rothen Farbstoff, der als Begleiter des Chlorophylls vorkommt und den er aus frischen grünen Blättern herstellte, indem er dieselben zuerst mit Aether erschöpfte und dann mit ätherhaltigem Alkohol behandelte. Es schieden sich aus diesem Alkohol, besonders beim Bewegen der Flüssigkeit rothe, an der Oberfläche wie fuchsingrün schimmernde Krystallblätter eines Farbstoffes aus, der in Wasser ganz und in Kali, Essigsäure, Salzsäure, Alkohol und Aether fast unlöslich ist, und für den er den Namen Erythrophyll in Vorschlag bringt. Weitere Studien über diesen Körper behält er sich vor. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XXVII. No. 10. p. 442—43.*) Dr. *E. H.*

Chem. Zusammensetzung des Blattgrüns.

Fremy beweist durch Versuche, dass das Chlorophyll der Blätter nicht ein einfacher sondern ein aus 2 Stoffen, dem Phylloxanthin (gelb) und der Phyllocyansäure (dunkelgrün) zusammengesetzter Stoff sei. Er beweist ferner, dass diese beiden Stoffe frei neben einander in dem Blattgewebe vorkommen und dass die Phyllocyansäure an Kali gebunden ist.

1) Mit schwachem Alkohol von 62^0 zog er aus den Blättern einen absolut gelben Stoff, welcher eben Phylloxanthin ist; in dem Blattgewebe blieb Phyllocyansäure zurück, welches um so grüner war, als der gelbe Farbstoff entfernt wurde. Auf Phyllocyansäure wirkte nur stärkerer Alkohol von 70^0 lösend ein.

2) Aus einer alkoholischen Chlorophylllösung, welche mit verdünnter HCl ($^1/_2$ Vol. HO) behandelt und welcher zuletzt Aether zugesetzt wurde, löste Aether das Phylloxanthin gelb auf, während HCl die Phyllocyansäure mit schöner blauer Farbe löste.

3) Einige Tropfen Barytwasser fällen aus einer alkoholischen Lösung des Chlorophylls ein dunkelgrünes Salz, während der überstehende Alhohol goldgelb gefärbt ist.

Da Verf. in der alkoholischen Chlorophylllösung bemerkungswerthe Mengen Kali fand, welches mit der Itensität des Blattgrüns zunahm, so folgerte Verf., dass die Phyllocyansäure an Kali gebunden sein müsse. Um sich von der Richtigkeit dieser Folgerung zu überzeugen, bereitete er sich phyllocyansaures Kali, welches sich in Alkohol, Aether und flüss. Kohlenwasserstoffen mit schöner grüner Farbe auflöste und durch Säure gebräunt und zersetzt wurde. Baryt, Kalk und Blei fällten die Lösung wie die des Chlorophylls. Im Spectroscop zeigte sich der charakteristisch schwarze Absorptionsstreifen in der Mitte des rothen Spectrums, welcher dem Chlorophyll eigenthümlich ist.

Das phyllocyansaure Kali hat demnach alle Eigenschaften des Blattgrüns und weicht nur vorübergehend insoweit vom Blattgrün ab, dass es in Alkohol und ebenso in Wasser löslich ist. Diese Abweichung erklärt Verf. damit, dass das Blattgrün mit den organischen Geweben durch Capillaraffinität so innig gebunden ist, dass ohne Zerstörung der Gewebe eine Lösung nicht eintreten kann. Diese Zerstörung bewirkt der Alkohol, aber nicht das Wasser. Leinen und Baumwollengewebe mit Phyllocyansäure gefärbt, zeigen Wasser gegenüber ein ähnliches Verhalten, indem sie nur an Alkohol, Aether, aber nicht an Wasser den grünen Farbstoff abgeben.

Werden die Blätter gelb, so geht ein Theil Kali, welches sie enthielten, verloren; die gelben Blätter enthalten also weniger Kali als die grünen und fallen erstere ab, so geben sie dem Boden seinen Kaligehalt wieder. (*Répertoire de Pharmacie. No. 12. Juin 1877. pag. 359.*) *Bl.*

Quercetagetin, ein gelber Farbstoff der Tagetesblüthen.

Mit diesem Namen bezeichnet Latour et Magnier de la Source einen gelben und krystallinischen Farbstoff, welcher in den Blüthen verschiedener Tagetes besonders in der Tagetes patula enthalten ist.

Die trocknen Blüthen werden in einen Verdrängungsapparat mit 85 % Alkohol ausgezogen und der Auszug mit

$^1/_5$ Wasser vermischt; dann werden $^4/_5$ Alkohol abdestillirt und der noch heisse Rückstand auf ein angefeuchtetes Tuch gebracht. Die grüne, pulverförmige Masse wird alsdann mit kochendem Wasser ausgewaschen und in einem trocknen Schrank bei mässiger Wärme getrocknet. Sie besteht aus Wachs, Harz und Quercetagetin. Mit gewaschenem und trocknem Quarz gemischt wird dieselbe mit Benzin oder Chloroform behandelt, um Wachs und Harz zu lösen; der Rückstand mit kochendem Alkohol aufgenommen unter Zusatz von gewaschener Thierkohle gereinigt und filtrirt, wird alsdann mit destillirtem Wasser gefällt. Quercetagetin fällt nieder; durch wiederholtes Auflösen in 85 % kochendem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt, wird es aus 60 % kochendem Alkohol auskrystallisirt. Ist das Quercetagetin nicht vollkommen rein, so tritt an den Rändern der Schaale beim Abdampfen der alkoholischen Lösung eine röthliche Zone auf.

Die Reactionen des Quercetagetins und Quercetins in alkoholischer Lösung sind identisch, nur die Krystallform ist verschieden und das Löslichkeitsvermögen in 60 % Alkohol nicht dasselbe. Wird das Quercetagetin einer Temperatur von 120° unterworfen, so verliert es 11,5 % Wasser wie das Quercetin. Nach der Analyse von Cazeneuve hat es eine Zusammensetzung von $C^{27}H^{22}O^{14}$, wenn es zuvor bei 200° getrocknet wurde, das ebenfalls bis 200° erhitzte Quercetin dagegen $C^{27}H^{18}O^{12}$. Es hat also 2 Moleküle Wasser mehr, als letzteres, welche bei 200° nicht aus der Verbindung treten. (*Répertoire de Pharmacie. No. 16. Août 1877. p. 499.*) *Bl.*

Säure der Weidenrinde.

Der wässrige Aufguss der Weidenrinde reagirt nach Dott deutlich sauer. Man neutralisirt mit Kalkhydrat, dampft zur Trockne ab und behandelt mit Alkohol, in welchem das gebildete Kalksalz aufgelöst bleibt, nachdem sich Salicin daraus abgeschieden. Beim Verdunsten des Alkohols bildet es eine blumenkohlähnliche Masse, die sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in prismatische Krystalle verwandelt. Aus derselben lässt sich die Säure durch Oxalsäure abscheiden. Sie zeigt die Zusammensetzung und die Reactionen der Milchsäure. (*The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 378. Septbr. 1877. p. 229.*) *Wp.*

Protocatechusäure im Ingwer.

Ein alkoholischer Auszug des Ingwers hinterlässt nach Groves beim Abdampfen einen klebrigen Rückstand von starkem Ingwergeruch, aus dem sich durch Wasserdampf etwas flüchtiges Oel abscheiden lässt. Wird derselbe mit dem dreifachen Gewicht Soda geschmolzen, die Schmelze mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether behandelt, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben eine mit einer braunen Flüssigkeit durchzogene Krystallmasse. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Wasser lassen sich die Krystalle reinigen. Sie verhalten sich wie Protocatechusäure. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 370. July 1877. p. 70.*) *Wp.*

Löslichkeit der Alkaloïde unter verschiedenen Umständen.

Es ist längst bekannt, dass nicht allein amorphe Alkaloïde von ihren Lösungsmitteln in grösserer Menge aufgenommen werden, wie krystallisirte, sondern dass diese Löslichkeit ein Maximum erreicht, wenn das betreffende Alkaloïd in Gegenwart des Lösungsmittels aus seinen Salzen durch eine Basis gefällt wird. Diese Mengen hat Prescott für Morphin und Cinchonin gegenüber dem Aether, Chloroform, Amylalkohol und Benzol ermittelt und zwar in der Art, dass entweder krystallisirtes und amorphes Alkaloïd eine Viertelstunde lang mit dem Lösungsmittel gekocht, oder indem die Lösung des schwefelsauren Alkaloïds in wenig angesäuertem Wasser zunächst mit dem Lösungsmittel gemischt, zum Kochen erhitzt und dann überschüssiges Ammoniak zugesetzt wurde. Die filtrirten und gewogenen Lösungen wurden verdunstet und das Gewicht des Rückstandes bestimmt.

Ein Gewichtstheil Morphin bedurfte zur Lösung, wenn

	Aether.	Chloroform.	Amylalkohol.	Benzol.
krystallisirt . .	6,148	4,397	91	8,930
amorph . . .	2,112	1,977	—	—
in statu nascendi	1,062	0,861	91	1,997

Bei Cinchonin stellt sich der Bedarf an Lösungsmittel für je einen Theil Alkaloïd wie folgt:

	Aether.	Chloroform.	Amylalkohol.	Benzol.
krystallisirt . .	719	828	—	—
amorph . . .	563	—	40	531
in statu nascendi	526	178	22	376

Die Unterschiede sind also hier wie dort sehr beträchtlich. (*The Chicago Pharmacist. Vol. IX. No. 1. January 1876.*) Dr. *G. V.*

Vertheilung der Alkaloïde in den Chinabäumen.

Schon früher hat Howard darauf aufmerksam gemacht, dass in der erneuerten Rinde von Cinchona succirubra und C. officinalis, so wie in der Wurzelrinde der letztern das Chinidin sich in einem grössern Verhältniss findet, als in der natürlichen Stammrinde. Neuere Untersuchungen der Wurzelrinde von C. succirubra und C. officinalis von Darjeeling und von C. succirubra, C. Ledgeriana und C. Hasskarliana von Java haben einestheils dargethan, dass der Procentsatz der Gesammtalkaloïde etwa im Verhältniss von 8 : 5 grösser ist, als in der Stammrinde derselben Bäume, anderntheils dass dieser Zuwachs hauptsächlich die rechtsdrehenden Alkaloïde, Chinidin und Cinchonin, sowie die amorphe Basis betrifft. Wenn in der Wurzelrinde somit ein Zuwachs der Alkaloïde und unter diesen besonders der rechtsdrehenden constatirt ist, so zeigt sich bei der röhrigen Rinde der kleineren Aeste umgekehrt ein schwächerer Alkaloïdgehalt überhaupt und in diesem der rechtsdrehenden Basen. — Die Zusammensetzung der Alkaloïde aus der Wurzelfaser zeigt ein noch höheres Verhältniss an Chinidin als die Wurzelrinde. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht.

	Aeste.	Stamm.	Wurzel.	Wurzelfas.
Totalgehalt an Alkaloïden bestehend aus . . .	3,3	5,5	7,6	2,0
Chinin	23,5	20,2	11,5	13,0
Chinidin	0,6	0,6	2,9	11,4
Cinchonidin	25,3	23,6	19,9	11,7
Cinchonin	19,4	32,8	47,3	46,7
Amorphe Basis	31,2	22,8	18,4	17,2

In der erneuerten Rinde zeigt sich zwar auch ein erhöhter Procentgehalt der Gesammtalkaloïde, aber während in der Wurzelrinde Chinidin und Cinchonidin vorherrschen, sind hier Chinin und Cinchonidin vorwiegend. Bis jetzt ist die Erneuerung der Rinde fast nur bei C. succirubra ausgeführt.

Diese Species scheint sich auch am besten allen Verhältnissen des Klimas anzupassen, sie kommt gut fort zu Darjeeling, wo die andern Arten fast ganz fehlschlagen, in den Neilgherries, wo der passendste Standort für C. officinalis ist und in Java, dem Hauptstandort der C. Ledgeriana. Das Verhältniss der Alkaloïde wird indess durch das Klima verändert, in Java herrscht das Cinchonidin, in den Neilgherries das Cinchonin vor, auf dem Himalaya nimmt das Cinchonidin ab, Cinchonin und das amorphe Alkaloïd nehmen zu.

Das Resultat der Chinacultur zu Darjeeling stimmt ziemlich mit den Erfahrungen, die man in Südamerika gemacht hat, wo nemlich der reiche Procentgehalt an Chinin der auf sonnigen Höhen gewachsenen C. Calisaya und C. micrantha in den durch feuchten Standort erzeugten Varietäten dieser Cinchonen dem Cinchonin und Chinidin Platz macht. Diese letzteren Rinden haben ganz das Aussehen der guten chininhaltigen, was beim Einkauf wohl zu beachten ist. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 367. July 1877. p. 1.*)

Wp.

Salpetersaures Pilocarpin

stellte Petit auf folgende Weise dar. Jaborandiblätter wurden im Verdrängungsapparate mit 80 % Alkohol, dem p. Liter 8 g. Salzsäure zugesetzt war, ausgezogen, der Spiritus abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst, um Harz auszuscheiden. Die Lösung mit überschüssigem Salmiakgeist vermischt, wurde wiederholt mit Chloroform geschüttelt und das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende unreine Pilocarpin mit verdünnter Salpetersäure gesättigt; die Lösung im Wasserbade eingedampft, hinterbleibt eine sehr gefärbte krystallinische Masse von salpetersaurem Pilocarpin, welchem im Verdrängungsapparat durch kalten absoluten Alkohol der Farbstoff entzogen wurde. Der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und mit gewaschener Thierkohle behandelt, gab schöne reine Krystalle von salpetersaurem Pilocarpin. Die Ausbeute war 0,5 %.

Das salpetersaure Pilocarpin giebt mit Goldchlorür einen schönen nadelförmigen Niederschlag und mit Platinchlorür sehr schöne prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle. Es löst sich in 8 Theilen Wasser, in 7 Theilen kochenden absoluten Alkohols und in kaltem absol. Alkohol sehr wenig auf. (*Répertoire de Pharmacie. No. 16. Août 1877. pag. 484.*) *Bl.*

Krystallisirtes Ergotinin

stellte Charles Tanret dar. Es ist weiss, in Wasser unlöslich, dahingegen in Aether und Chloroform löslich.

Es ist ein sehr leicht oxydirbarer Körper, färbt sich an der Luft sehr rasch und verharzt. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen sind sehr fluorescirend. Mit Säuren geht es schwer Verbindungen ein, wenn Verf. auch schwefelsaures Ergotinin krystallinisch dargestellt hat.

Die charakteristische Reaction des Ergotinins ist die violettrothe, dann blaue Färbung, welche in Gegenwart von etwas Aether in mit 7 Thln. Wasser verdünnter Schwefelsäure eintritt. Der Ergotiningehalt des Mutterkorns schätzt Verf. $^1/_{10}$ % und wird später ein Verfahren veröffentlichen, um alles Alkaloïd dem Mutterkorn entziehen zu können. (*Répertoire de Pharmacie. No. 17. Septembre 1877. p. 531.*) *Bl.*

Apomorphin.

Patrouillard giebt folgende Reactionen als charakteristisch für Apomorphin an.

Das englische Fabrikat, welches er anwandte, war zerrieben ein graues Pulver, welches mit der Loupe betrachtet, als sehr kleine, glänzende Schuppen erschien. Der Geschmack war anders und weniger bitter als der des Morphiums. In Wasser, Alkohol und Aether löste es sich auf.

Salpetersäure färbte es dunkelroth, violett und erbleichte darauf schnell; die Mischung wurde schleimig und hängte sich, mit einem Glasstab zerrieben, sehr fest an.

Ein Tropfen Ammoniak machte sie wieder flüssig und die rothe Farbe ging in Braun über.

Eisenchlorid gab ihm eine rosarothe, dann violette Färbung, welche sich rasch veränderte und in Schwarz überging.

Jodirtes Jodkalium gab in wässriger und alkoholischer Apomorphinlösung einen schmutzig rothen Niederschlag, welcher erwärmt sich löste und die Flüssigkeit lebhaft roth färbte. Diese letzte Färbung ging nach und nach in Braun über.

Frisch bereitete wässrige oder alkoholische Lösungen des Apomorphins sind nur wenig grau gefärbt. Der Luft ausgesetzt, gehen sie bald ins Grünliche und später ins

Smaragdgrün über. Diese Färbung tritt ebenfalls ein, wenn 1 oder 2 Tropfen verdünnter, übermangansaurer Kalilösung einer frisch bereiteten Apomorphinlösung zugesetzt werden. Die Lösung färbte sich sofort smaragdgrün. Diese Reaction soll nach dem Verf. sehr fein und charakteristisch sein. (*Répertoire de Pharmacie. No. 18. Septembre 1877. p. 548.*) *Bl.*

Diese Reactionen machte ich mit dem Apomorphin, welches ich vorräthig hatte, durch. Die letzte mit dem übermangansauren Kali war nicht übereinstimmend. Die wässrige sowohl als die geistige Lösung wurde von verd. übermangansaurer Kalilösung erst dann ins **schmutzig grüne** übergeführt, nachdem nicht 1—2 Tropfen, sondern mehr als 40 Tropfen zugesetzt waren. Eine smaragdgrüne Färbung wurde nicht wahrgenommen; auf weiteren Zusatz von übermangansaurem Kali wurde dieses nicht zersetzt und die Flüssigkeit färbte sich roth. *Bl.*

Antihydropin

nennt Dr. Bogamolow den krystallinischen Stoff, welchen er aus den Terakonen (Schaben, Blatta orientalis — ein in Russland beliebtes Volksmittel gegen Wassersucht —) erhielt. (*Petersb. med. Wochenschrift aus derselb. pharmac. Zeitschrift für Russland. Jahrg. XV. pag. 689.*) *C. Sch.*

Cusparin, ein neues Alkaloïd der Angusturarinde.

Obulin und Schlagdenhauffen behandelten ächte Angusturarinde, im Verdrängungsapparate mit kaltem Aether um sie später warm zu erschöpfen. Sie erhielten eine grünlich braune Flüssigkeit, welche im Wasserbade zur Trockne verdampft ein öliges Ansehen annahm. Dieses Extract in Essigsäure wieder warm gelöst, gab eine schöngelbe Flüssigkeit und eine grünlich ölige Masse. Die gelbe Flüssigkeit wieder verdunstet, gab mit HCl einen gelben krystallinischen Niederschlag und mit den meisten Oxydationsmitteln eine mehr oder weniger rothe Färbung.

Diese Färbung wird durch die Oxydation eines harzigen Stoffes hervorgerufen, welcher sich in der Essigsäure gelöst

hatte. Durch wiederholte Behandlung der ersten gelben Flüssigkeit mit Kalk und Erschöpfen mit Alkohol wird die Flüssigkeit farblos, so dass sie, wenn sie jetzt zur Trockne verdunstet wird, durch Oxydationsmittel nicht mehr gefärbt wird. Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch und lässt weisse nadelförmige Krystalle fallen.

Diese Krystalle haben die Eigenschaften eines Alkaloïdes, welches durch Tannin, phosphormolybdänsaures Natron, jodirtes Jodkalium, Jodquecksilberkalium, Jodcadmium gefällt wird. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Amylalkohol und Petroleumessenz wird es gelöst. Die Verf. nennen es Cusparin, dessen Zusammensetzung sie später bekannt machen werden.

Die Ausbeute ist ziemlich. Der Bitterstoff der Angusturarinde ist ein harziger Stoff und enthält sie ausserdem ein ätherisches Oel. (*Répertoire de Pharmacie. No. 9. Mai 1877. p. 277.*) *Bl.*

Gentisin.

Hlasiwetz und Habermann haben im weiteren Verlauf ihrer Untersuchung über das Gentisin die völlige Identität ihrer Pyrogentisinsäure mit dem Hydrochinon bestätigt gefunden. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt — entgegen den meisten andern Angaben — bei 169° C. (uncorr.) Desgleichen hat sich die Gentisinsäure als identisch herausgestellt mit der Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkt 196 bis 197°, welche aus der bei 195—196° schmelzenden Monojodsalicylsäure entsteht. Das Gentisin selbst, wie hier schon seiner Zeit berichtet worden, giebt in der Kalischmelze: Phloroglucin, Oxysalicylsäure und Essigsäure:

$$2C^{14}H^{10}O^{5} + 2O + 4H^{2}O = 2C^{6}H^{6}O^{3} \text{ Phloroglucin}$$
$$+ 2C^{7}H^{6}O^{4} \text{ Oxysalicylsäure}$$
$$+ C^{2}H^{4}O^{2} \text{ Essigsäure.}$$

(*Ann. Chem. u. Ph. 180. 3. 343.*) *C. E.*

Vicin, Bestandtheil der Saamen von Vicia sativa.

H. Ritthausen hatte bereits früher über eine in dem Wickensaamen aufgefundene, in farblosen und glänzenden Nadelbüscheln krystallisirende stickstoffreiche Substanz berichtet. Nachdem er jetzt eine grössere Menge der fraglichen Substanz dargestellt hat, theilt er ferner folgendes mit:

1) Der Körper ist sehr beständig beim Kochen mit conc. Kalilauge oder Barytlösung.

2) Leicht löslich in verdünnter HCl oder H^2SO^4. Eine conc. Lösung in H^2SO^4 giebt nach einiger Zeit krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Abscheidungen. Die salzsaure Lösung scheidet, mit Weingeist vermischt, allmählig glänzende, durchsichtige Blättchen und Nadeln ab.

3) Die Lösungen in den genannten Säuren, einige Zeit im Wasserbade erhitzt, zeigen schwache Gasentwicklung, einen eigenthümlichen, faulendem Obst vergleichbaren Geruch, färben sich gelb und geben folgende bemerkenswerthe Reactionen:

a. Barytwasser im Ueberschuss erzeugt einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag;

b. bei Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid und Ammoniak färben sie sich tief blau; die entstandene schön blaue Lösung wird an der Luft allmählig gelb;

c. die schwefelsaure Lösung reducirt Silbernitrat sofort, metallisches Silber abscheidend.

4) Versuche zur Isolirung des Zersetzungsproducts, das diese Reactionen hervorbringt, führten zu dem Ergebniss, dass die Schwefelsäurelösung, etwa 30 Minuten im Wasserbade erhitzt, sich trübt und darnach beim Erkalten eine grössere Menge krystallinischer Substanz abscheidet, welche in geringster Menge obige Reactionen giebt.

Nach der Analyse hat diese krystallinische Masse die Zusammensetzung $2(C^{11}H^{19}N^{10}O^6), 5SO^3$. In Ammoniakgas wird die Substanz nach kurzer Zeit purpurfarbig und giebt dann mit Wasser eine eben solche Lösung.

5) Das Vicin, wie Verfasser den aus Wickensaamen erhaltenen Körper nennt, bildet in salzsaurer Lösung keine Verbindung mit $PtCl^4$, giebt aber mit HgO eine in H^2O unlösliche Verbindung, die man z. B. erhält, wenn die Lösung in HCl mit $HgCl^2$ und einer entsprechenden Menge KOH versetzt wird. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 301.*) *C. J.*

Enthält der spanische Pfeffer ein Alkaloïd, Capsicin?

Thresh beantwortet diese Frage mit „ja“, aber der scharfe Stoff des spanischen Pfeffers, den man bisher wohl Capsicin nannte, ist kein Alkaloïd. Thresh zog das von den Saamen befreite Pericarp von Capsicum fastigiatum im Verdrängungsapparat mit Benzin aus. Beim Verdunsten des

Auszugs hinterblieb eine rothe, fettige, scharf schmeckende Masse, welche in Aether gelöst und in dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt wurde. Die saure Lösung schmeckte scharf. Theilweise mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und nach dem Filtriren abgedampft, schied sie ein braunes Fett aus, welches den scharfen Stoff enthielt. Nach Entfernung desselben wurde die Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen braunen, öligen Rückstand, von Schierling ähnlichem Geruch, der sich theilweise in Säuren löste und aus dieser Lösung durch Jod, Kaliumcadmiumjodid, Nessler's Reagens und Wolframsäure gefällt wurde. Von scharfem Geschmack bemerkte man nichts mehr. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 309. p. 941.*) *Wp.*

Capsicin.

Es ist Thresh gelungen, das scharfe Princip des spanischen Pfeffers krystallisirt darzustellen. Das mit Aether bereitete Extract, ein braunes öliges Liquidum (Buchheims Capsicol) wird in einer schwachen Lösung von kohlensaurem Kali aufgenommen. Die Solution versetzt man mit einer Salmiaklösung. Der dadurch entstehende Niederschlag wird noch einmal ebenso behandelt. Aus der warmen alkalischen, mit Salmiak versetzten Lösung setzen sich nach einigen Tagen reichlich die Krystalle des Capsicins ab. Man kann es auch durch Dialyse gewinnen. Einige Unzen einer concentrirten Capsicumtinctur lässt man in einem Pergament-Dialysator auf verdünntem Spiritus schwimmen. Letzterer nimmt alsbald den scharfen Geschmack des Capsicins an und setzt dasselbe beim Abdampfen in Krystallen ab. (*The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 315. pag. 21.*) *Wp.*

Capsaicin.

Dieses scharfe Princip des spanischen Pfeffers ist schwer ganz rein darzustellen. Thresh löste das rohe Product in Kalilauge, fällte mit Kohlensäure, wusch, trocknete den Niederschlag und löste in heissem Petroleum auf. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle wurden in verdünntem Spiritus gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich abermals Krystalle bildeten, die,

gewaschen und getrocknet, die reine Substanz darstellten, deren empirische Formel = $C^9H^{14}O^2$. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 337. p. 473.*) *Wp.*

Helenin und Alantcampher.

J. Kallen berichtet, dass die durch Ausziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen des Auszugs mit Wasser erhaltenen Krystalle ausser dem Helenin noch zwei Körper enthalten.

Einen nennt Verfasser Alantol, der andere, der weit aus grösste Theil, bildet das Anhydrid einer Säure, der Alantsäure.

1) Alantol. Durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhält man eine weisse Krystallmasse, ein Gemenge von Alantol mit Alantsäure-Anhydrid. Presst man diese zwischen Filtrirpapier, so wird das Alantol aufgesaugt und dann durch Destillation des Papieres mit Wasserdämpfen erhalten. Das Alantol ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geschmack, pfeffermünzähnlichem Geruch und der Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$.

2) Alantsäure-Anhydrid wird erhalten durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Krystallmasse aus verdünntem Alkohol. Es bildet farblose, prismatische Nadeln, die bei 66° schmelzen, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich sind. Nach der Analyse hat es die Formel $C^{15}H^{20}O^2$. Alantsäure $C^{15}H^{22}O^3$ erhält man durch Erwärmen des Anhydrids mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes durch HCl. Sie ist in H^2O wenig, in C^2H^5OH sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, bei 90 bis 91° schmelzenden Nadeln, wobei sie sich in das Anhydrid verwandeln. Das Kalisalz krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich sind. Das Silbersalz $C^{12}H^{21}O^3Ag$ krystallisirt in kleinen, silberglänzenden Schüppchen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 154.*) *C. J.*

Pflanzenfermente.

In einer grossen Anzahl von Pflanzen aus den verschiedensten Familien, von den Algen und Flechten bis hinauf zu den Cupuliferen und Compositeen, hat Kosmann ein eigen-

artiges Ferment gefunden. Dasselbe wird isolirt durch Maceration der zerkleinerten frischen oder getrockneten Pflanzen mit Wasser, Einengen des Auszugs auf ein Viertel durch Abdampfen bei 30°, Vermischen mit der dreifachen Menge starken Alkohols, Waschen des dadurch entstandenen Niederschlags mit Alkohol, Wiederauflösen desselben in einer kleinen Menge Wasser, wobei das Pflanzeneiweiss zurückbleibt, und erneutes Fällen des Filtrats mit dem dreifachen Volum Alkohol. Das so gefällte reine Ferment wird mit Alkohol abgewaschen und auf einer Glasplatte bei 20° getrocknet. Es bildet nun amorphe durchscheinende, schwach bräunliche geschmacklose Körner, welche in Wasser löslich sind, mit Jod nicht blau werden und Stickstoff enthalten.

Mit diesem Fermente vermochte Kosmann jederzeit Amylum in Dextrin, Rohrzucker in Invertzucker, Salicin in Saligenin und Glucose umzusetzen, also alle jene Wirkungen hervorzurufen, welche für die sogenannten chemischen Fermente charakteristisch sind. Kosmann erklärt diese Wirkungen durch einfache Uebertragung der mit der eigenen Zersetzung des Ferments verknüpften chemischen Bewegung auf genannte Kohlehydrate und Glycoside. Er nennt das „ébranlement chimique", womit wir wieder glücklich bei der althergebrachten und nur umgetauften katalytischen Kraft angekommen wären. Aehnliche Wirkungen der Umsetzung von Amylum in Dextrin, sowie der Spaltung von Glycosiden beobachtete Kosmann, wenn er diese Körper mit Wasser und Eisenstücken bei reichlichem Luftzutritt in Berührung brachte; es gingen dann mit der Oxydation des Eisens die genannten Umsetzungen Hand in Hand. In diesem Falle entstand bei der Ueberführung des Amylums in Dextrin weiterhin Glycose und Buttersäure, letztere wohl dadurch, dass der entstandene Zucker im Innern der Flüssigkeit eine Reduction durch das Eisen erfährt nach der Gleichung: $2 C^6 H^{12} O^6 = 3 C^4 H^8 O^2 + 6 O$. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 6. pag. 251.*) Dr. *G. V.*

Ueber einen Gährungsvorgang.

J. Bechamp berichtet über die Umsetzungsvorgänge, welche er in einer wässerigen Lösung von essigsaurem, phosphorsaurem und salpetersaurem Natron beobachtete, wenn dieselbe längere Zeit an der Luft stand. Es entwickelten sich nämlich in derselben reichliche Flocken, das Natronacetat

ging in Carbonat über und die Salpetersäure des Nitrats wurde unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffgas zersetzt; gleichzeitig trat in der Flüssigkeit Alkohol auf.

Bechamp wies gegenüber von Mehay, welcher diese Reaction als eine lediglich chemische erklärt hatte, experimentell mit Bestimmtheit nach, dass es sich hier um einen physiologischen Vorgang handle, veranlasst durch aus der Atmosphäre in die Flüssigkeit gelangte Bacterienkeime. Wurde deren Zutritt zu obiger Salzlösung verhindert, so trat auch keine Spur der beschriebenen Zersetzung ein, welche also ein interessantes Beispiel von der Energie liefert, mit welcher mikroskopische, in ein abnormes Medium gebrachte Organismen den zu ihrer Entwicklung nöthigen Sauerstoff auch den festesten chemischen Verbindungen zu entziehen vermögen. (*Annales de Chimie et de Physique. 5. Série. Tome X. pag. 278.*) Dr. *G. V.*

Schizomyceten - Gährungen.

Alb. Fitz stellte folgende Versuche an.

1) Säet man Schizomyceten in eine hochprocentige z. B. 10 % Glycerin enthaltende Gährflüssigkeit, so entsteht nach 1—2 Tagen starke Gährung, die nach 14 Tagen aufhört, obgleich noch viel unzersetztes Glycerin vorhanden ist. Die Vegetationsform der Schizomyceten ist vollständig verschwunden, an seiner Stelle befinden sich Dauersporen. Giesst man die Gährflüssigkeit ab, befreit sie durch Destillation von dem gebildeten Butylalkohol und giesst sie dann in die Gährflasche zurück, so keimen die Dauersporen aus und vermehren sich in gewöhnlicher Weise; es entsteht von neuem energische Gährung.

2) Stärke. Säet man in eine Gährflüssigkeit, die nach folgenden Verhältnissen zusammengesetzt ist:

3000 Wasser,
100 Stärke,
0,1 phosphorsaures Kali,
0,02 Magnesiumsulfat,
1,6 Ammoniumphosphat,
40 Kreide

eine Spur des Schizomyceten, so ist die Flüssigkeit nach 24 Stunden in voller Gährung. Nach 18 Tagen ist die Gährung beendigt. Untersucht man jetzt die Flüssigkeit mikroskopisch, so findet man von den Stärkekörnern nur noch die

mit Jod sich gelb färbenden Cellulose-Skelette. Bei dieser Gährung entsteht wenig Alkohol, dagegen viel Säure.

3) Dextrin wurde mit denselben Zusätzen wie Stärke zur Vergährung gebracht. Nach Fitz ist die alkohollieferende Schizomycetengährung des Dextrins von Interesse für die Theorie der Gährung der Kartoffelmaische. Man hatte bisher als selbstverständlich angenommen, dass der Alkohol der Kartoffelgährung nur von einer Bierhefegährung herrühre. Ob das bei der Kartoffelgährung constatirte Verschwinden des Dextrins einer Schizomycetengährung zuzuschreiben ist, bleibt noch genauer zu untersuchen. Die Schizomyceten treten bei der Kartoffelgährung massenhaft auf; Verfasser will versuchen, die Schizomyceten der Kartoffelmaische durch geeignete Culturen von der Bierhefe zu trennen und der Frage näher zu treten, ob das Fuselöl des Kartoffelbranntweins von einer Schizomycetengährung herrührt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 276.*) C. J.

Verwendung der Weinhefe.

Die Rückstände von der Auspressung und Destillation der Weinhefe, die früher nur zur Pottaschefabrikation oder als Dünger Verwerthung fanden, bilden seit einigen Jahren in der chemischen Grossindustrie in deutschen und östreichischen Fabriken das Rohmaterial zur Darstellung von Weinsteinsäure.

Man behandelt zu diesem Zwecke die Hefe mit verdünnter Salzsäure, die den Weinstein in Lösung bringt, und fällt diese filtrirte Lösung durch Neutralisation mit Kalk wieder aus. Man erhält so weinsteinsauren Kalk, den man auf die gewöhnliche Weise zerlegt.

Paul Müller giebt an, dass ein Hektoliter Wein beiläufig 4 Liter Hefe giebt und dass man durch starkes Pressen aus einem Hektoliter Hefe noch 65 Liter eines geringen schlecht schmeckenden Weines erhält, der stets alkoholärmer ist als der Wein, von dem die Hefe kommt. Durch Trocknen dieses Pressrückstandes erhält man noch ungefähr 30 % Trockensubstanz, die organische Substanzen, Salze und Weinstein in wechselnder Menge enthält.

Aus zahlreichen Analysen, die Müller mit Hefen von weissen Elsässer Weinen verschiedener Abstammung und Güte ausgeführt hat, entnehmen wir, dass der Most von

feinem Wein 7,5 g. Weinsteinsäure per Liter enthielt, während er nach der ersten Gährung, im März, nur noch 6,82 g. per Liter in sich hatte.

Ein gewöhnlicherer Wein hatte als Most einen Säuregehalt von 9,55 g. per Liter, nach der ersten Gährung nur noch 6,82 g. und ein ganz geringer Wein als Most einen solchen von 11,6 g. per Liter und nach der ersten Gährung 7,15 g. Als Weinstein gerechnet, hat der beste Wein während der ersten Gährung ausgeschieden 1,7 g., der mittlere 6,8 g. und der schlechteste 12 g. Die Hefe des feinen Weines enthielt 4 % sauren Tartrats, die des mittleren 15 % und die des letzten 20 %.

Es geht aus diesen Aufzeichnungen hervor, dass sich nur die Hefe des ordinären Weines zur Verarbeitung auf Weinsteinsäure lohnt, während die des feinen Weines einen so geringen Weinsteingehalt aufweist, dass ihre Verarbeitung auf Säure den ziemlich mühevollen Reinigungsprocess nicht lohnt. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XVIII. No. 2. pag. 58 u. 59.*) Dr. *E. H.*

Wirkung giftiger und antiseptischer Dämpfe auf die Gährung der Früchte.

Früchte, welche gut verschlossen aufbewahrt werden, bleiben je nach dem Zustand der Entwickelung und Reife längere oder kürzere Zeit frisch. Diese Lebensfähigkeit der Zellen erklärt sich durch die Zersetzung des Zuckers und Bildung von Alkohol und Kohlensäure.

Werden Früchte toxischen oder antiseptischen Dämpfen ausgesetzt, so wird entweder die Lebensthätigkeit der Zelle zerstört oder verringert.

Lechartier und Bellamy nehmen grüne Locardäpfel, welche noch nicht vollständig ausgewachsen waren und fanden, dass die Zersetzung der Zellen energisch und in verhältnissmässig kurzer Zeit eintrete. Ein 49 g. wiegender und in einem Glas verschlossener Locardapfel gab innerhalb 49 Tage mehr als 404 Ccm. Gas, wurde alsdann unthätig und blieb in diesem unthätigen Zustande während mehr als 7 Monaten. Wurde in das Glas, in welchem die Aepfel aufbewahrt wurden, Carbolsäure, HCy oder Campher gethan, so tritt unter dem Einfluss dieser Dämpfe selbst nach 83 Tagen keine Gasentwicklung auf. Die Wirkung des Camphers ist weniger energisch als Carbolsäure und HCydämpfe; er stört die

Lebensthätigkeit der Zellen, ohne sie jedoch vollständig aufzuheben.

Gayon bestätigt diese Versuche und beobachtete ebenso die Einwirkung von Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff auf Aepfel. Aether und Chloroform scheinen wie Carbolsäure und Cyanwasserstoffsäure zu wirken, es tritt keine Gasentwickelung ein, während CS^2 die Gährung nicht aufhebt und Gasblasen sich entwickeln. (*Répertoire de Pharmacie. No. 10. Mai 1877. pag. 296.*) *Bl.*

Ueber den Benzindampf im Leuchtgase.

Berthelot hat im Anschluss an seine Veröffentlichungen über Untersuchung der Zusammensetzung des Leuchtgases und den relativen Leuchtwerth der einzelnen Componenten neue Versuche mit dem Leuchtgase angestellt, die seine schon vor Jahresfrist ausgesprochene Behauptung, dass der grösste Theil der Leuchtkraft des Gases dem Vorhandensein von Benzindämpfen zuzuschreiben sei, vollkommen bestätigen.

Zum quali- und quantitativen Nachweis des Benzins bedient sich Berthelot der rauchenden Salpetersäure, die das Benzin als Nitroverbindung zurückhält, welche alsdann nach Umwandlung in Anilin die schönen Reactionen dieses Körpers giebt.

Berthelot macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass verschiedenartige brennbare Kohlenstoffverbindungen, die äquivalente Mengen von Kohlenstoff enthalten, nicht den gleichen Lichteffect hervorbringen und dass ferner das Erleuchtungsvermögen eines Körpers nicht allein von dem relativen Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff abhängt, wie dies nach der alten Erleuchtungstheorie von Davy sein müsste, dass vielmehr auch die Condensation der in der Volumeneinheit eines Gases enthaltenen Elemente hierbei eine Rolle spiele, was schon von M. Frankland behauptet wurde. (*Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Ser. Tom. 25. pag. 369—373.*) Dr. *E. H.*

Entfernung des Kesselsteines.

Ueber die Reinigung des Kesselspeisewassers nach E. de Haën's und E. Bohlig's Verfahren theilt Ferd. Fischer

einige mit verschiedenen Wässern angestellte Versuche mit. Er fand zuvörderst, dass Bohlig's Magnesiapräparat gegen Kesselsteinbildung weiter nichts sei als gebrannter Magnesit, in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich einem von Banck in Frankenstein bezognen gebrannten Magnesit. Fischer kommt zu folgendem Schlusse: 136 g. schwefelsaurer Kalk erfordern 40 g. Magnesiumoxyd, 106 g. kohlensaures Natron und 208 g. Chlorbarium zur Zersetzung. Da in der Praxis kaum mehr als 50 % des Präparats allmählig zur Wirkung kommt, Soda und Chlorbarium im Handel meist 80procentig ist, so ergeben sich 80 g. Magnesia, 132 g. Soda und 260 g. Chlorbarium. 100 K. Magnesiapräparat (Bohlig's) kosten 50 Mark, 100 K. Soda etwa 20 Mark, 100 K. Chlorbarium 20 Mark. Die Zersetzung von 136 g. schwefelsaurem Kalk würde demnach mit Bohlig's Magnesiapräparat 4,0 Pf., mit Soda 2,7 und mit Chlorbarium 5,2 Pf. kosten, mit gebranntem Magnesit aus Frankenstein (zusammengesetzt wie Bohlig's Präparat) nur 1—1,2 Pf. Die Reinigung mit Kalk und Chlorbarium geht am schnellsten vor sich, wenig langsamer die mit Soda, während die mit Magnesit die längste Zeit in Anspruch nimmt. Bei den ersten beiden Verfahren wird ferner die Magnesia grösstentheils entfernt, bei dem letzten dagegen erhebliche Mengen derselben in Lösung gebracht. Die mehrfach beobachteten schädlichen Wirkungen dieser Lösungen auf die Kesselwände lassen die Anwendung der Reinigung mit Magnesia nicht unbedenklich erscheinen, wenn sie auch unter Umständen der grossen Billigkeit wegen (das heisst nicht bei Anwendung des Bohlig'schen Präparats) gewiss beachtenswerth ist. (*Dingler's Journ. B. 226. Heft 1.*)

E. G.

Ueber das Bleichen des Schellacks

veröffentlicht Josef Maria Eder ein Verfahren, das sich vor den bisher üblichen sehr auszeichnen und auch im Grossen gut ausführen lassen soll.

10 Thle. zerkleinerter Schellack werden mit 4 Thln. krystallisirter Soda in 120—150 Thle. Wasser heiss gelöst, die violette Lösung durch Leinwand in einen Holzbottich filtrirt. Sodann werden 10 Thle. Chlorkalk mit einer Lösung von 10—12 Thln. krystallisirter Soda in 200 Wasser zerrieben und zu der Schellacklösung filtrirt. Dem Gemenge wird vorsichtig verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis etwas Schellack

sich krümlig auszuscheiden beginnt. Nach 2—3 Tagen, wenn die Bleichung vollendet ist, wird der Schellack durch concentrirte Salzsäure ausgefällt. Den ausgefällten Schellack trägt man in kochendes Wasser ein, wodurch er so weich wird, dass er sich beliebig formen lässt. Anfangs ist er porös und unscheinbar, wiederholtes Erwärmen, starkes Kneten und Ziehen ertheilen ihm einen schönen Seidenglanz. Hat man ihn zu lange nach dem Ausfällen in der sauren Chlorlösung gelassen, so wird er spröde und brüchig und lässt sich nicht mehr gut ziehen. Um das Ansehen der Waare zu heben, legt man den gezogenen und geformten Schellack etwa 24 Stunden lang in die saure chlorhaltige Flüssigkeit, welche beim Abseihen des ausgefällten Schellacks erhalten wird. Dadurch wird die Oberfläche kreideweiss erhalten. Durch Bürsten der Oberfläche wird der Seidenglanz sehr erhöht. Die Lösung des so erhaltenen Schellacks geht rasch vor sich und ist ganz farblos. Bei frisch gebleichtem Schellack erhält man öfters Firnisse, die milchig trübe sind und sich auch durch langes Stehen nicht klären. Schütteln der Lösung mit Kreide oder Gyps, bewirkt die Klärung in wenigen Stunden. Die mit solchem gebleichten Schellack erhaltenen Polituren sind allerdings spröder als die mit Spodium gebleichten Schellacküberzüge und daher die letzteren zu feinen Tischlerarbeiten vorzuziehen. Dagegen tritt, wenn man den Schellack genügend gewaschen hat, kein Anlaufen der gefirnissten Metallgegenstände ein. (*Dingler's Journal. B. 225. Heft 5.*)

E. G.

Ueber das moderne unterschwefligsaure Natron

sieht sich R. v. Wagner der Verwirrung wegen, welche sich seit einiger Zeit in den technischen Zeitschriften in der Bezeichnung der Natriumverbindungen zweier Schwefelsauerstoffsäuren einzuschleichen beginnt, veranlasst Folgendes zu veröffentlichen. Unter unterschwefligsaurem Salz verstand man bis auf die neueste Zeit das Natriumsalz der Säure $H^2S^2O^3$ auch Natriumdithionit, Natriumhyposulfit und, nach der Pharm. germanica, Natrium subsulfurosum genannt. Wegen seiner Anwendung zur Beseitigung überschüssigen Chlors führt es wohl auch den Namen Antichlor, obgleich seit 1873 mehrere deutsche Fabriken ihr Natriumbisulfit unter dieser Benennung in die Welt senden. Durch die Entdeckung der Säure H^2SO^2 ist der Name unterschweflige Säure für die

Verbindung $H^2 S^2 O^3$ unmöglich geworden und muss dieselbe Thioschwefelsäure genannt werden. Das Natronsalz schlägt Wagner vor schlechtweg Thiosulfat zu nennen, den Namen Antichlor aber, um jeder Verwechslung vorzubeugen, für das Natriumsulfit zu reserviren. Der Name unterschweflige Säure aber gebührt, wie auch Berthelot kürzlich (Annal. de Chim. et de Physic. Mars 1877) anerkennt, der neuen Säure. Die wässrigen Lösungen der unterschwefligen Säure und ihrer Salze absorbiren aus der Luft begierig Sauerstoff und gehen dadurch in saure Sulfite über; von diesem wichtigen Reductionsvermögen wird schon vielfach Gebrauch gemacht. Es ist vorauszusehen, dass die unterschweflige Säure und deren Alkalisalze noch manche werthvolle Anwendung auf dem Gebiete der chemischen Technologie und der chemisch-technischen Analyse finden werden. (*Dingler's Journal. Bd. 225. Heft 4.*) *E. G.*

Hamper's Siedetrichter.

Diese Vorrichtung dient zur Vermittlung eines ruhigen gefahrlosen Kochens oder Abdampfens von Flüssigkeiten, wenn dieselben wegen des grössern specifischen Gewichtes oder der Entwicklung von Gasen unruhig kochen, leicht aufschäumen und über den Rand des Kochkessels laufen. Der Siedetrichter besteht aus einem cylindrischen Rohr, welches sich nach unten trichterförmig erweitert, so dass dessen Oeffnung die vom Feuer bespülte Bodenplatte überdeckt. Das Rohr ist ausserdem mit einer Haube versehen und sitzt mit drei oder vier Füssen im Kochkessel central auf dem Boden auf. Die Flüssigkeit steigt, sobald sie dem Ueberschäumen oder Aufkochen nahe ist, in dem Rohre empor und fällt dann von der Haube aufgefangen, in den Kessel zurück. Viele Flüssigkeiten können so gekocht werden, selbst wenn sie nur wenige Centimeter unter den Rand des Kessels reichen. (*Dingler's Pol. Journ. Bd. 222. Heft 5.*)

E. G.

Fabrikmässige Gewinnung von Lithium und seiner Begleiter aus dem Lepidolith.

Heinrich Peterson theilt unter Verwerfung aller übrigen Methoden ein von ihm seit längerer Zeit practicirtes Verfahren mit, in der Hauptsache auf Folgendem beruhend:

Lepidolith wird zu Glas geschmolzen, abgeschreckt und nun mit Schwefelsäure von 60° B. behandelt, dann abgepresst, die resultirende Flüssigkeit rasch auf 40° B. eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei scheidet sich alles Rubidium und Caesium mit nur wenig Kalium verunreinigt als Alaun ab. Aus der von diesen Krystallen abgegossenen Lauge wird die Thonerde durch concentrirte Pottaschenlösung in Pulverform als Kalialaun ausgefällt. Die von der Thonerde völlig befreite Flüssigkeit wird filtrirt, um schwefelsaures Kali und Natron abzuscheiden auf 35° B. eingedampft und sodann das Lithium durch Soda ausgefällt.

Bei dieser Methode wird also nahezu der Gesammtgehalt an Lithium, Rubidium und Caesium rein erhalten, ausserdem die bisher unbeachtet gebliebene Thonerde des Lepidoliths, sowie das zur Arbeit verwendete Natrium und Kalium in sehr gesuchten Formen nutzbar gemacht. (*Dingler's Polyt. Journal. Bd. 224. Heft 2. 176.*) *E. G.*

Untersuchungen einiger künstlicher Weinfarben.

W. Stein theilt die Zusammensetzung dreier Weinfarben, herstammend aus einer Fabrik „für Weinmaterialien“ mit. No. 1 besass eine sehr schöne rothe Farbe mit blauem Tone, hinterliess 42,459 % Trockenrückstand und eine geringe Menge Asche ohne alkalische Reaction. Zucker konnte in der Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden, dagegen ein Alkoholgehalt von 15,0 %. Durch ausführlich angegebene Reactionen wurde ermittelt, dass der in der Flüssigkeit erhaltene Farbstoff derjenige der Blüthen von Malva arborea sei. No. 2 besass eine mehr ins Braune ziehende rothe Farbe und eine dickere Consistenz, der Trockenrückstand betrug 53,684 % und es konnte in demselben Zucker nachgewiesen werden. Das Verhalten gegen Reagentien bewies, dass der Farbstoff aus Fuchsin bestehe und zwar war es nicht die gereinigte Sorte, sondern die, welche bisweilen unter dem Namen Naphtabraun teigförmig in den Handel kommt. No. 3 war als Moselgrün bezeichnet und insofern interessant, als es bis jetzt nicht bekannt war, dass man Weine auch grünlich färbe.

Die Farbe war dunkelolivengelb und hinterliess einen Trockenrückstand von 52,231 %, wurde dieser mit Alkohol übergossen, so färbte sich der letztere augenblicklich gelb,

nahm einen sehr bittern Geschmack an, wurde durch Cyan kalium beim Erwärmen tief roth und färbte, mit Wasser gemischt, Wolle schön gelb: Pikrinsäure. Die übrigen Reactionen liessen keinen Zweifel darüber, dass dies „Moselgrün" aus durch Zuckercouleur gebräuntem Jodgrün bestand. (*Dingler's Journal. Bd. 224. Heft 3. 329.*) *E. G.*

Entstehung der Mineralöle im Kaukasus und in Pennsylvanien.

Mendelejeff bestreitet die Ansicht, dass jene Oele Zersetzungsproducte organischer Körper seien, vielmehr lässt er sie hervorgehen aus der Einwirkung von Wasser auf Eisen und Kohle bei hohem Druck und hoher Temperatur. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 361. May 1877. pag. 962.*) *Wp.*

Die schwedischen Zündhölzchen von Butz in Augsburg

haben nach C. Reischauer folgende Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Zündmasse:

Chlorsaures Kali	59,3 %.
Chlorsauren Baryt	21,6 -
Schwefel	2,3 -
Mineralsubstanz, in HCl unlösliche	4,0 -
Klebmittel u. s. w.	12,8 -
	100,0 %.

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1342.*) *C. J.*

C. Bücherschau.

Ein Beitrag zur Frage der Verfälschung der Lebensmittel in der Stadt Dresden. Zusammenstellung einer Anzahl Untersuchungen von Lebensmitteln, ausgeführt im Jahre 1877 im öffentlichen chemischen Laboratorium von Dr. E. Geissler. Dresden. Verlag der Königlichen Hofbuchhandlung von H. Burdach-Warnatz und Lehmann — 1878.

Wie der Titel sagt, umfasst das Schriftchen eine Anzahl von Untersuchungsresultaten der Lebens- und Genussmittel, wie Wasser, Wein, Bier, Milch, Butter, Mehl und Backwaaren, Gewürze, sowie Untersuchungen und Beurtheilungen von Soda, Geheimmitteln und verschiedenen der Technik entnommenen, die Gesundheit möglicherweise schädigenden Gegenständen.

Es ist die Veröffentlichung dieser Notizen um so freudiger zu begrüssen, weil sie einestheils werthvolles Material zur Untersuchung und Beurtheilung dieser Gegenstände liefert, anderntheils aber auch dem Publikum Aufschluss giebt, wieweit sich derartige Fälschungen erstrecken.

Es dürfte desshalb wünschenswerth erscheinen, wenn mehr öffentliche Laboratorien dem lobenswerthen Beispiele des Herrn Dr. Geissler in Bezug auf Veröffentlichung derartiger Resultate folgten, und sei sowohl dem Publikum wie Apothekern, Aerzten und Chemikern das Schriftchen angelegentlichst empfohlen.

Die Tabellen über Bier, Wein u. s. w. geben einen sehr brauchbaren Einblick in diese einschlagenden Verhältnisse und Verf. hat, wo irgend möglich, auch belehrende Zusätze gegeben, so dass das Werkchen nicht allein für Apotheker, sondern auch für Aerzte und Polizeibeamte Werth besitzt.

Jena. *C. Stöhr.*

Die Desinfectionsmittel. Von Dr. Stanislaus Mierzinski. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1878. Verlag von Julius Springer.

Es ist sehr merkwürdig, dass sich eine grosse Menge des in diesem Buche Gesagten bereits in dem, zwei Jahre früher erschienenen Werke von F. Fischer, die Verwerthung der städtischen und Industrie-Abfallstoffe, Wort für Wort findet.

Das, was Fischer in den ersten Worten seiner Einleitung sagt, findet sich mit genau denselben Worten auch auf der ersten Seite des vorliegenden Buches. Der Abschnitt Verwesung in dem Fischer'schen Werk ist auf Seite 4 und 5 von Mierzinski wörtlich wieder gegeben.

Ebenso kann Seite 6 von Mierzinski wörtlich bei Fischer aufgesucht werden, nur folgender Satz stammt nicht aus dieser Quelle:

„Setzt man den mit Eisenvitriol behandelten Auswurfstoffen noch Asche, Lehm, Torf und dergl. zu, so kann man ein vortreffliches Düngpulver daraus bereiten, das den Guano in vielen Fällen ersetzen kann."

Es wird in dem Buche sehr oft von ausgezeichnetem, vortrefflichem, sehr gutem Dünger, der da und dort abfallen soll, gesprochen, Analysen des betreffenden ausgezeichneten Materials sind aber nirgends gegeben.

Auf Seite 50 und 51 bringt Mierzinski hauptsächlich die Schlussworte von Fischer über Desinfection. Die Zahl der Stellen, welche das vorliegende Werk ohne Quellenangabe von anderen entnommen, liesse sich sicherlich noch bedeutend vermehren. Doch werden die angegebenen wohl zur Charakterisirung des Buches genügen.

Dresden. Dr. *E. Geissler.*

Die Conservirung der Thier- und Pflanzenstoffe (Nahrungsmittel etc.). Von Dr. Stanislaus Mierzinski. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, Verlag von Julius Springer.

Das Werk enthält eine Zusammenstellung einer Menge zu dem obengenannten Zwecke in Vorschlag gebrachten Verfahren, insbesondere solcher, welche sich in den letzten Wagner'schen Jahresberichten befinden. Vielfach sind die betreffenden Notizen aus den gedachten Berichten wörtlich entnommen worden. Das, was Verfasser auf den Seiten 137—146 über Einpökeln und Räuchern sagt, findet sich beinahe Wort für Wort schon in Hirzels Hauslexikon (Leipzig 1861) unter den Artikeln „Einsalzen", „Räuchern", „Schinken", nur sind die Gewichtsmengen, welche Hirzel in Loth und Quentchen angiebt, gewissenhaft in Gramme reducirt worden.

Eigene Versuche des Verfassers sind in dem Buche nicht niedergelegt.

Dresden. Dr. *E. Geissler.*

Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie redigirt und herausgegeben von Dr. Felix Hoppe-Seyler. Sechster Band über das Jahr 1876. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag 1877. 295 S.

Da Herr Professor R. Maly verhindert war, den sechsten Band des Jahresberichtes über die Fortschritte der Thierchemie zu bearbeiten, so hat Herr Prof. Felix Hoppe-Seyler vertretungsweise die Redaction desselben übernommen; den siebenten, zu erwartenden Band wird wieder Herr Prof. Maly redigiren.

Der sechste, uns vorliegende Band giebt gleich dem vorigen nicht nur eine Uebersicht über die grosse Zahl der im Jahre 1876 erschienenen thierphysiologischen Arbeiten, sondern auch über die wichtigsten derselben Referate, die bei möglichster Kürze, in so weit es thunlich war, mit Vermeidung jeder Kritik alle wichtigen, neuen Resultate scharf hervorheben.

Gerade diese Kürze der Referate ist als ein besonderer Vorzug des Jahresberichtes über die Fortschritte der Thierchemie nicht hoch genug zu

schätzen. Nur ein solches Referat, das in gedrängter Kürze, aber doch in erschöpfender Weise die Hauptergebnisse einer Arbeit bringt, entspricht seinem Zweck. Wie häufig leiden Referate an Weitschweifigkeit, ohne darum der Originalarbeit in genügender Weise Rechnung zu tragen.

Im fünften Bande wurde ausnahmsweise, um das Erscheinen desselben nicht zu verzögern, über die französische Literatur in einem besonderen Capitel referirt; im sechsten Bande ist wieder die frühere Art der Stoffvertheilung beibehalten. Die fremdländische, insbesondere die französische Literatur ist wie in den vorigen Bänden des Jahresberichtes der deutschen eingereiht. Jede Abhandlung, ob deutsch, oder in fremder Sprache geschrieben, wird in dem ihr sachlich zugewiesenen Capitel besprochen.

Von den Herren Mitarbeitern des Jahresberichtes sind 1877 J. Dreschfeldt (Manchester), M. Nencki (Bern) und Rich. Pribram (Czernowitz) ausgeschieden; für die Ausscheidenden traten Baumann (Strassburg) und Herter (Strassburg) ein.

Letztgenannten Herren fiel bei Bearbeitung des sechsten Bandes des Jahresberichtes der递haupttheil der Referate zu; die fremde Literatur wurde von diesen Herren fast ausschliesslich behandelt. Von den 117, sich auf die Capitel „Eiweisskörper und verwandte Stoffe", „Blut und Lymphe", „Nerven und Muskeln", „verschiedene Organe", „Gesammtstoffwechsel", „Ferment, Fäulniss, Desinfection" vertheilenden Referaten kommen 90 auf Herter. Die Capitel „Fett und Fettbildung", „andere Stoffe im Thierkörper", „Harn", „Speichel, Magen- und Darmverdauung, Pancreas, Fäces" sind vorzugsweise von Baumann bearbeitet; von den auf diese Capitel kommenden 112 Referaten sind Baumann 78 zuzuschreiben. Mit 21 Referaten hat sich Külz an den Capiteln „Kohlehydrat" und „Pathologisches", welche 30 Referate umfassen, betheiligt. In die Bearbeitung des Capitels, „Leber und Galle" theilen sich Baumann und Külz, wenige Referate desselben Capitels übernahmen Rovida und Herter. Die Abschnitte „Milch" und „Knochen" hat mit Ausnahme von 5 Referaten Weiske behandelt.

Capitel IV und XII sind die Allgemeinplätze für alle Arbeiten, die sich in keines der sonst sachgemäss gewählten Capitel unterbringen liessen. Ueber das erstere haben wir schon unsere Ansicht bei Besprechung des fünften Bandes geäussert; auch vom XII. Capitel gilt dasselbe.

Wir verkennen nicht die grosse Schwierigkeit, für diese beiden allgemein gehaltenen Capitel passendere, mehr specialisirende auszufinden; eins aber könnte auch bei diesen Capiteln beobachtet werden, dass für diese in jedem Bande die gleiche Ueberschrift beibehalten würde; es ist zwar im Grunde gleich, ob Capitel IV als „andere Substanzen im Thierkörper", oder „andere Stoffe im Thierkörper" bezeichnet wird, wenn aber Capitel XII einmal mit der Ueberschrift „andere Gewebe (Lungen)", dann mit „verschiedene Organe" versehen ist, so drückt dieselbe sachlich nicht ganz das nemliche aus.

Ob einige Referate nicht in einem anderen Capitel einen passenderen Platz gefunden hätten wie z. B. das Referat 199, welches Th. Chandelon's „Untersuchung über die Einwirkung der Arterienunterbindung und der Nervendurchschneidung auf den Glycogengehalt der Muskeln" bespricht, anstatt in dem Capitel „Nerven und Muskeln" in dem „über Kohlehydrat" unter der Unterabtheilung „Glycogen", darüber rechten zu wollen, wäre kleinlich.

Man berücksichtige nur die grosse Schwierigkeit der Aufgabe, deren sich die Redaction und die Herren Mitarbeiter unterziehen müssen, nicht nur die einzelnen hier und dort in z. Th. entlegenen Zeitschriften ver-

streuten Abhandlungen aufzusuchen und sie genau durchzulesen, als auch die Hauptpunkte derselben mit wenigen Worten scharf hervorzuheben und dann schliesslich noch den Referaten den ihnen im Jahresberichte zukommenden, passenden Platz anzuweisen.

Als referirendes Organ giebt es kaum ein zweites, das gleich zweckmässig in der Anordnung des Stoffs angelegt wäre. Für den, der sich mit thierphysiologischen Arbeiten beschäftigt, ist der Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie geradezu ein unentbehrliches Hülfsmittel zur Orientirung über die in das Gebiet der Thierchemie einschlägigen Arbeiten geworden.

Möge sich der Jahresbericht durch den sechsten Band wieder neue Freunde erwerben.

Jena. Dr. *R. Pott.*

Die chemische Technologie des Wassers. Von Dr. Ferdinand Fischer in Hannover. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Lieferung. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn 1878.

Der Verfasser ist auf dem Gebiete der chemischen Technologie sattsam bekannt, insbesondere über Wasser verdanken wir ihm bereits mehrere werthvolle kleinere Arbeiten.

Im vorliegenden Werke hat er es unternommen, das für die chemische Technologie des Wassers Wichtige in erschöpfender Weise zu behandeln.

Dem Ganzen liegt folgender Plan zu Grunde:

Vorkommen des Wassers in der Natur.

Physikalische Eigenschaften des Wassers, Eis, dessen Darstellung und Aufbewahrung.

Chemische Eigenschaften des Wassers, Zusammensetzung der natürlichen Wässer, Untersuchung derselben.

Einfluss der Bestandtheile eines Wassers auf seine Verwendung: Trinkwasser, Kesselspeisewasser, Wasser für Brauereien, Färbereien etc.

Beschaffung des Wassers: Natürliche Quellen, künstlich erbohrte Quellen, Flusswasserversorgung, Wasserleitung.

Mineralwasserfabrikation.

Vorläufig sei auf das Buch hingewiesen, eine ausführliche Besprechung desselben soll, sobald dasselbe vollständig erschienen ist, bis jetzt liegt nur eine Lieferung vor, folgen.

Dresden. Dr. *E. Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

10. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Die Verbreitung der off. Cinchonen in Süd-Amerika.

Von Apotheker G. Roessig, d. Z. in München.

(Nebst 1 Karte.)

Die Cordillere de las Andes zerfällt in zwei parallele Kämme, eine westliche Küsten-Cordillere und in eine östliche Reihe von Hochgipfeln, die sich zu den tiefen Stromthälern des Flachlandes herabsenkt. Während die westliche Kette der Bewässerung entbehrt, in Peru sogar vollständig regenlos ist, und daher nur eine dürftige, den klimatischen Verhältnissen entsprechende Vegetation hervorbringt, entwickelt sich in der östlichen Hälfte, begünstigt durch eine regelmässige Befeuchtung und warme dunstreiche Winde, die ganze Fülle tropischer Pflanzengestalten. Nur auf diesen regenreichen Theil vom 10.° n. B. bis zum 20.° s. B. beschränkt sich die Verbreitung der Cinchonen; hier bilden sie in einer Höhe von 1200^{m}—3500^{m} einen Gürtel immergrüner Bäume, die Augenbraue (Ceja) der Montaña genannt.

Am weitesten nach Norden geht die Cinchona cordifolia, die bis ungefähr zum 10° n. B. bis in die Nähe von Caracas vordringt, als südlichste Art giebt Wedell C. australis an, die er unter 22° s. B. fand. Auf der beigegebenen Karte konnten nicht alle Cinchonen verzeichnet werden, sondern nur die wichtigsten und bekanntesten Platz finden. Mit Ausnahme von C. lancifolia und C. cordifolia, die in den Thälern des Magdalena und seinen Zuflüssen wachsend eine Verschiffung

ermöglichen, ist der Zugang zu und der Transport von ihren Standorten ein ausserordentlich schwieriger und der Handel wird nicht eher in regelmässige Bahnen zu lenken sein, als bis das Gebiet der zahlreichen Nebenflüsse des Amazonen-Stroms vollständig geographisch aufgeschlossen ist.

Die Stammpflanzen der Chinarinden sind nach Flückiger und Berg angegeben, wie folgt:

Cort. Ch. regia:	C. Calisaya
- - Loxa:	- macrocalix
	- heterophylla
	- Chahuarguera
	- Uritusinga
- - Huanoco:	- micrantha
- - Huamalies:	- scrobiculata
	- Condaminea
- - flava dura laevis:	- cordifolia
- - - - suberosa:	- lutea
- - - fibrosa:	- lancifolia
- - rubra:	- succirubra
- - rubiginosa:	- pubescens.

Die Verbreitung der einzelnen Arten ist aus der Karte ersichtlich, ein näheres Eingehen darauf daher überflüssig, auch lag es nicht in meiner Absicht die Ausbreitung jeder Art bis in die kleinsten Umrisse graphisch darzustellen, da, abgesehen von der Schwierigkeit einer solchen Arbeit, das genügende Material dazu noch lange nicht vorhanden ist.

Kupferhaltige Speisen.

Von Dr. Eugen Holdermann, Apotheker in Heidelberg.

Es ist eine bekannte üble Gewohnheit der Köchinnen, dass sie den für die Tafel bestimmten sauren Gurken dadurch eine feurig grüne Farbe zu verleihen sich gegenseitig wetteifern, dass sie dieselben in mit Essig befeuchtetem Zustande in kupfernen Gefässen einige Zeit der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs aussetzen.

Der Erfolg dieser Manipulation ist allerdings ein das Auge bestechender, wie sich jedoch der Magen, dem diese mit Kupfersalz imprägnirten Gurken aufoctroirt werden, hierzu verhält, dies ist eine Frage, über die sich die auf die schönen Essiggurken stolze Köchin weiter keine Gedanken macht.

Derartige ausserordentlich schön grün gefärbte Essiggurken bildeten mir vor einiger Zeit den Gegenstand einer quantitativen Ermittlung des Kupfergehaltes und ich gestatte mir, deren Resultat an dieser Stelle zu veröffentlichen, damit sich die geehrten Leser ein Urtheil bilden können, in wie weit die häufig gebrauchte Redensart „So ein Bischen Kupfer schadet Nichts“ gerechtfertigt ist.

Es wurde zunächst zur qualitativen Prüfung eine Gurke getrocknet und unter Zusatz von salpetersaurem Kali verascht, die erhaltene Asche in Salpetersäure aufgenommen, filtrirt und das Filtrat zur Trockene verdunstet. Der dabei bleibende Rückstand gab mit Borax die für Kupfer charakteristische blaue Perle in der Oxydationsflamme, es war somit das Vorhandensein von Kupfer in nachweisbarer Menge constatirt.

Die quantitative Bestimmung wurde mit der von sechs Stück mittelgrosser Gurken erhaltenen Asche vorgenommen. Sie wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Verjagung der überschüssigen Säure wieder zur Trockene verdampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und durch diese Lösung ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases geleitet. Das ausgeschiedene Schwefelkupfer wurde in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Kupferoxyd durch Kali in der Siedhitze gefällt.

Das Gewicht des geglühten Kupferoxydes betrug nach Abzug der Filterasche 0,045 g., was sich nur schwierig in eine Beziehung zu der Menge der angewandten Substanz bringen lässt, da ja eine Procentberechnung auf Gurken kaum zulässig sein dürfte.

Um jedoch zu einer concreten Vorstellung über die Bedeutung des gefundenen Kupfergehaltes zu gelangen, berechnete ich denselben als Kupfersulfat, für das die Pharm. Germ.

eine Maximaldosis normirt hat und stellte die so berechnete Menge der Stückzahl der angewandten Essiggurken gegenüber.

Es berechnet sich alsdann folgendermaassen:

0,045 g. Kupferoxyd sind enthalten in 0,14 g. Kupfersulfat und ebenso in den zur Untersuchung verwendeten 6 Stück Gurken, es enthält mithin jede Gurke durchschnittlich die Kupfermenge von 0,023 g. Sulfat. Die Pharm. Germ. hat die Einzelmaximaldosis des Kupfersulfats auf 1 Decig. normirt, welche Menge man etwa beim Verspeisen der vierten Gurke erreicht hat.

Sind auch 4 Gurken von der Grösse der untersuchten für einen normalen Appetit als Beilage zum Rindfleisch mehr als ausreichend, so ist dennoch kein Grund einzusehen, warum man sich für das schöne Aussehen mit der Rindfleischbeilage eine so bedeutende Menge Kupfer einverleiben solllte. Denn, wenn diese Menge auch nicht geradezu giftig wirkt, so dürfte sie doch bisweilen in einer nicht gerade zuträglichen Weise ihren Einfluss auf unsern Verdauungsapparat zur Geltung bringen.

Auffallend war bei dieser Untersuchung der Umstand, dass der die Gurken umgebende Essig nicht, wie dies vorausgesetzt wurde, besonders kupferhaltig war, sondern nur ganz unbedeutende Spuren davon enthielt. Ich erkläre mir dies so, dass sich entweder das gesammte in Lösung gegangene Kupfersalz in organischer Verbindung auf dem Gewebe der Gurken niedergeschlagen hat und von diesen fixirt wurde, oder, dass der Essig vor dem Serviren durch neuen ersetzt wurde. Der ursprüngliche Essig war mir leider in diesem Falle nicht zugänglich.

Ueber eine phosphorsäurehaltige Salzsäure.

Von Demselben.

Vor einigen Monaten hatte Einsender unter einer grösseren direct von einer chemischen Fabrik bezogenen Waaren-

sendung 5 Kilog. Acid. hydrochl. pur. auf die Anforderungen der deutschen Pharmacopöe zu prüfen und es erlaubt sich derselbe, an diesem Orte über eine dabei constatirte Verwechslung zu berichten, die wieder einmal recht deutlich zeigt, wie vorsichtig man mit der Waarenprüfung, speciell mit der Constatirung der Identität zu Werke gehen muss.

Die fragliche Säure war als Acid. hydrochlor. pur. 1,124 bezeichnet, sie gab nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen, in Ammoniak vollkommen löslichen Niederschlag, womit ihre Identität als Chlorwasserstoffsäure als festgestellt betrachtet wurde.

Das bei 17,5° C. bestimmte spec. Gewicht zeigte in der 3. Decimalstelle eine Abweichung, die jedoch nicht weiter berücksichtigt wurde, weil sie nach der Procentgehaltstabelle nur einem kleinen Bruchtheil von 1 % Salzsäuregehalt entsprach, der ebenso gut in das Bereich der Beobachtungsfehlergrenze gerechnet werden konnte.

Die mit dest. Wasser verdünnte Säure zeigte sich indifferent gegen Schwefelwasserstoffwasser, Chlorbaryum, Rhodankalium, sowie gegen Jodkaliumstärkekleister, sie war frei von schwefliger und arseniger Säure und einige Tropfen derselben hinterliessen auf dem Platinblech erhitzt keinen sichtbaren Rückstand, wesshalb die Säure trotz der geringen Abweichung im specifischen Gewichte als den Anforderungen der Pharmacopöe genügend befunden wurde.

Der Zufall wollte, dass die erste in Gebrauch gezogene Säuremenge zur Darstellung des Liquor Ferri chlorati dienen sollte, wobei jedoch schon von Anfang nur eine sehr mässige Wasserstoffentwicklung eintrat, während sich gleichzeitig in der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag bildete. Dieses abnorme Verhalten der Salzsäure zum Eisen wurde zuerst als Folge einer Verunreinigung des angewandten Eisenpulvers gedeutet und dieses bei der wiederholten Darstellung durch klein geschnittenen Eisendraht ersetzt. Da hierbei dieselbe unerwartete Erscheinung eintrat, so war festgestellt, dass dieselbe in irgend einer Unrichtigkeit der Säure ihren Grund haben muss.

Die darauf mit der Säure vorgenommene systematisch chemische Prüfung ergab zum nicht geringen Erstaunen einen sehr bedeutenden Gehalt von Phosphorsäure, so dass die quantitative Ermittelung derselben beschlossen wurde, die zu dem Ergebniss führt, dass die vorliegende Säure aus 89,25 % officineller Phosphorsäure und 10,75 % officineller Chlorwasserstoffsäure besteht.

Dass ein so bedeutender Phosphorsäuregehalt lediglich einer irrthümlichen Vermischung der beiden Flüssigkeiten zuzuschreiben ist und dass derselbe mit der Darstellung in keinerlei Beziehung steht, braucht wohl kaum besonders betont zu werden und dass ferner diese Vermischung nicht erst nachträglich hier zu Stande gekommen ist, geht aus dem Umstande hervor, dass man aus der vermeintlichen Salzsäure krystallisirtes Phosphorsäurehydrat dargestellt hat, dessen Menge mehr als das Vierfache beträgt von der seit Eröffnung der hiesigen Anstaltsapotheke bezogenen Phosphorsäure.

Bei dieser Gelegenheit habe ich eine Erfahrung über den Grad der der Phosphorsäure so sehr nachgerühmten Feuerbeständigkeit derselben gemacht, die ich nicht unerwähnt lassen möchte.

Ich legte zu Anfang wenig Werth auf eine genaue Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes und wollte mich darauf beschränken, denselben approximativ durch Wägung des Glührückstandes zu erfahren, wobei jedoch von mehreren Grammen Säure nur Bruchtheile eines Centigramms bei nur sehr kurze Zeit unterhaltener beginnender Rothgluth zurückblieben, während doch die Ausfällung mit Magnesia einen so erheblichen Phosphorsäuregehalt ergab. Es dürfte desshalb zu empfehlen sein, die Flüchtigkeit derartiger Substanzen nicht in Platingefässen über freiem Feuer zu prüfen, sondern zweckmässiger auf einem Uhrglase bei Wasserbadtemperatur. Wäre die Flüchtigkeit der untersuchten Salzsäure auf diese Weise auf die Probe gestellt worden, so hätte der Phosphorsäuregehalt unmöglich übersehen werden können; es bezieht sich aber bekanntlich die von der Pharm. Germ. verlangte Flüchtigkeit der Chlorwasserstoffsäure weniger auf

die Constatirung der Abwesenheit von freier Phosphorsäure als auf einen etwaigen Gehalt an fixen Basen resp. Salzen, die beim Erhitzen auf Platinblech der Beobachtung nicht entgangen wären.

Zur Kenntniss einzelner chemischer Bestandtheile der Weiden und deren pathologischen Gebilde und über einige Reactionen mit Gerbstoffen und denen verwandten Körpern.

Von Mag. Edwin Johanson, Assistenten am pharm. Instit. zu Dorpat.

Die eigenthümlichen Ansammlungen von Gerbstoff, Gallussäure, Quercitrin u. a. Körpern in den Eichengallen, Knoppern etc. lassen voraussetzen, dass auch in sonstigen pathologischen Gebilden, deren Entstehung auf Insecteneingriffe zurückgeführt wird, ähnliche Substanzen entstehen.

Als ich mit der Untersuchung des Weidengerbstoffes beschäftigt war, sammelte ich mir von einigen Weidenspecies solche pathologische Gebilde, die sich als röthliche, bräunliche oder auch nur grüne kapselige oder blasige Auftreibungen auf den Blättern finden und ferner Gebilde von jungen grünen Zweigen einer nicht bestimmten Weidenart.

Die Menge dieser pathologischen Gebilde, welche mir zu Gebote stand, war aber immer eine so geringe (nur wenige Gramme), dass von eingehenderen und quantitativen Studien nicht die Rede sein konnte und dass ich mich nur mit einigen qualitativen Versuchen begnügen musste.

Bei den Untersuchungen kam es mir zugleich darauf an, den Unterschied in der Zusammensetzung dieser pathologischen Gebilde und der normalen Pflanzentheile, auf welchen sie entstanden waren, kennen zu lernen. Es wurden deshalb die Blattspreiten, die sorgfältig ausgelesenen pathologischen Gebilde und die Stengel für sich gesondert untersucht und zwar so, dass ebensoviel, als dem Gewichte nach von den pathologischen Gebilden vorhanden war, auch von den Blattspreiten und Stengeln in Arbeit genommen wurde.

Die Untersuchungsobjecte wurden frisch zerkleinert, mit destillirtem Wasser im Dampfbade extrahirt, etwas eingeengt, filtrirt und die Filtrate mit Aether ausgeschüttelt, um Gallussäure etc. zu isoliren. Die abcolirten Pflanzentheile wurden weiter im Dampfbade mit Alkohol extrahirt.

Nach der Trennung des Aethers von der wässrigen Flüssigkeit und dem Verjagen der letzten Antheile desselben durch Erwärmen, wurde die Flüssigkeit, um Gerbsäure zu fällen, mit Bleizuckerlösung versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt und letzterer nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Nach der Filtration wurde das Hydrothion durch Kohlensäure verdrängt und das Filtrat auf Gerbstoff geprüft (A.)'

Die Flüssigkeit vom Bleiniederschlage wurde gleichfalls durch Hydrothiongas entbleit, eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und (B.) auf Zucker untersucht.

Von den Aetherausschüttlungen wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, durch Leim etwa vorhandener Gerbstoff gefällt, filtrirt, verdunstet, in Wasser gelöst und abermals mit Aether ausgeschüttelt.

Die alkoholischen Auszüge aus dem bereits mit Wasser extrahirten Material wurden eingedickt, die Rückstände durch Aether von Harz, Chlorophyll u. s. w. möglichst befreit, wieder nach Entfernung des Aethers in Alkohol gelöst und die Reactionen theils mit dieser alkoholischen, theils mit der wässrigen Lösung des Verdunstungsrückstandes derselben angestellt.

Reactionen.

I. Salix alba.

A. Gerbstoffhaltige Flüssigkeit aus dem Bleiniederschlage des Blattspreitenauszuges.

Wasserhell, fast geschmacklos, Lackmus wird schwach geröthet, Eisenchlorid giebt grünen Niederschlag, Leim keine Fällung, Brechweinstein färbt gelb, Cinchonin wird nicht gefällt, Kalihydrat färbt gelb und bildet beim Kochen braune Flocken, Kalkwasser färbt gleichfalls gelb und lässt beim

Kochen grünliche Flocken fallen, Bleiacetat bildet dunkelbraungrauen Niederschlag, Silbernitrat wird schon kalt reducirt. Der letzte Rest der Flüssigkeit verdunstet, giebt hellbraunen Rückstand.

A. Gerbstoffhaltige Flüssigkeit aus dem Bleiniederschlage der pathologischen Blattspreitengebilde.

Fast farb-, geruch- und geschmacklos, Lackmus wird lebhaft geröthet, Eisenchlorid schön grün gefärbt, Leim, Brechweinstein und Cinchonin geben keine Reaction, Kalihydrat färbt gelb und beim Kochen bräunlich, Kalkwasser färbt gelb und bildet beim Kochen braune Flocken, Bleiacetat giebt einen gelblichen Niederschlag, Silbernitrat wird reducirt und die eingedampfte Flüssigkeit zeigt bräunliche Färbung.

Aus dem verschiedenen Verhalten der nach Aetherausschüttelung resultirenden wässrigen Flüssigkeit zu Lackmus, Eisenchlorid, Brechweinstein, Kalkwasser und Bleiacetat wird ein verschiedener Gehalt an Gerbstoff oder verschiedene Eigenschaften desselben in den Blättern und Gebilden oder weiter das klar gelegt, dass mit den Bleiniederschlägen der Gerbstoffe aus den ursprünglichen Auszügen im ersten oder zweiten Falle andere Substanzen, die modificirend mitwirkten, niedergerissen wurden.

Zu solchen Substanzen mag auch der an Quercitrin erinnernde Körper, den ich später besprechen will, gehören.

B. Vom Bleiniederschlage abgetrennte, entbleite Flüssigkeit aus den Blattspreiten.

Die wässrige Flüssigkeit, vom Bleiniederschlage abfiltrirt, durch Hydrothion entbleit, eingedampft und in Wasser gelöst, war schwach gelblich gefärbt, sie reducirte alkalische Kupferoxydlösung nicht und liess beim Eindampfen einen geringen hellbraunen Rückstand.

B. Die aus den pathologischen Gebilden in derselben Weise gewonnene Flüssigkeit war gelblich gefärbt, sie reducirte alkalische Kupferoxydlösung und hinterliess eingedampft einen geringen hellbraunen Rückstand.

Es scheint hier die Wahrscheinlichkeit nicht ferne zu liegen, dass der Gerbstoff durch Entstehung der pathologischen Gebilde, wenigstens theilweise, eine Spaltung unter Bildung von Zucker erfahren hat.

Zur Bestätigung dafür hätte noch ein anderes Spaltungsproduct, der phlobaphenartige Körper relativ bestimmt werden müssen. Bekanntlich ist aber die Trennung desselben vom Gerbstoffe schwer quantitativ und in diesem Falle, bei den geringen Mengen Materials, kaum auszuführen. Fehlte das Phlobaphen den Blättern ganz, fände es sich dagegen in den pathologischen Gebilden, so wäre damit in diesen die Spaltung in Zucker und Phlobaphen auch ausser Frage gestellt gewesen.

Hierüber sollte folgender Versuch entscheiden.

Es wurden die Blätter der Salix alba so lange mit Wasser ausgekocht, als die Flüssigkeit auf Eisensalze noch reagirte, dann wurde mit schwach ammoniakalischem Wasser weiter extrahirt. Die Flüssigkeit war schmutzig grau gefärbt und wurde bald roth. Salzsäure verwandelte die Farbe unter Trübung in Gelb um und Alkalien, wie auch Alkalicarbonate reficirten das Roth.

Der ammoniakalische Auszug wurde verdunstet. Der Rückstand, in wenig ammoniakalischem Wasser aufgenommen, färbte dieses dunkelbraunroth und Salzsäure fällte daraus reichlichen Niederschlag.

Ein anderer Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit liess, mit Alkohol versetzt, gleichfalls reichlichen, flockigen Niederschlag fallen.

Dieselben Reactionen wiederholten sich vollständig bei gleicher Behandlung der pathologischen Gebilde auf den Blättern derselben Weidenart.

Wie also in den pathologischen Gebilden, so fand sich auch in den Blättern das Phlobaphen vor und mir blieb als Stütze für meine Vermuthung, dass in den ersteren der Gerbstoff eine Spaltung erlitten habe, nur die Nachweisbarkeit des Zuckers.

Wenn das verarbeitete Material zu diesen letzten Versuchen auch ausreichend zu quantitativen Bestimmungen gewesen wäre, so hätten diese keineswegs irgend welche werthvolle Zahlen für sichere Schlüsse geben können, da nach meinen Erfahrungen der Weidengerbstoff selbst viel zu leicht und schon während der Bearbeitung, Phlobaphen bildend, zersetzt wird.

Die Aetherausschüttelung aus dem wässrigen Auszuge der Blattspreiten, die nach Entfernung etwaigen Gerbstoffes durch nochmaliges Ausschütteln mit Aether gereinigt wurde, gab schliesslich eine Lösung, gegen welche sich Lackmus, Eisenchlorid, Kalihydrat, Silbernitrat, Kalkwasser und Schwefelsäure indifferent verhielten und somit die Abwesenheit von Gallussäure etc. darthaten.

Die in derselben Weise aus den pathologischen Gebilden durch Aether erhaltenen Stoffe rötheten in der wässrigen Lösung Lackmuspapier schwach, färbten Eisenchlorid schwach grünlich, Kalihydrat gelblich und Kalkwasser schwach gelblich, während Schwefelsäure, wie Silbernitrat keine Reactionen gaben.

Es stimmt dieses Verhalten aber auf keinen der bekannten, in ähnlichen pathologischen Gebilden vorkommenden Stoffe, sondern es scheint mir vielmehr ein Gemisch gewisser Körper, vielleicht Quercitrin oder eine dem ähnliche Substanz in höchst minimen Mengen in den Aether übergegangen zu sein. Es liess sich aber weder in diesen, noch in allen folgenden Verdunstungsrückständen der Aetherausschüttelungen etwas Krystallinisches durch das Mikroskop nachweisen.

Die Producte aus dem Alkoholauszuge, welcher nach der Extraction mit Wasser aus den Blattspreiten erhalten wurde, verhielten sich gegen Lackmus neutral, mit Eisenchlorid entstand gelbgrüne Färbung, mit Silbernitrat und Bleiacetat schwache Trübungen, mit Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht trat kaum merkbare Trübung ein und Kupferoxydkali gab keine Reaction.

Die ebenso gewonnenen Producte aus den pathologischen Gebilden verhielten sich gegen Lackmus neu-

tral, färbten Eisenchlorid schmutzig gelbgrün, reducirten Silbernitrat, wobei die Flüssigkeit röthlichbraun wurde, fällten aus heisser alkoholischer Lösung mit Bleiacetat gelbe Flocken und gaben auch mit Salzsäure und Schwefelsäure geringe gelbe Flocken. Kupferoxydkali wurde reducirt.

Diese Reactionen weisen direct auf einen quercitrinartigen Körper in den pathologischen Gebilden hin, während derselbe in den Blattspreiten nicht, oder nur in kleinsten Spuren vorhanden sein dürfte.

II. Salix viridis var. fragilis — alba.

A. Producte aus dem Bleiniederschlage des wässrigen Blattspreitenauszuges. Die Flüssigkeit ist schwach gelblich gefärbt, sie hat einen gelinden adstringirenden Geschmack, röthet Lackmuspapier, giebt mit Eisenchlorid grünen Niederschlag, mit Leim und Cinchonin keine Reactionen, mit Brechweinstein wohl gelbliche Färbung, aber keine Fällung, wird mit Kalihydrat wie auch mit Kalkwasser gelb und bildet beim Kochen mit diesen gelbe Flocken, Bleiacetat giebt grüngelben Niederschlag, Silbernitrat wird schon kalt reducirt und der Rest der wässrigen Lösung verdunstet, lässt bräunlichen Rückstand.

Die Producte A. aus dem Bleiniederschlage des wässrigen Auszuges der pathologischen Gebilde färbten die Lösung nicht. Lackmuspapier wurde geröthet, Eisenchlorid schön dunkelgrün gefärbt, Leim, Brechweinstein und Cinchonin gaben keine Reaction, Kalihydrat wurde goldgelb und beim Kochen schön kirschroth gefärbt, Kalkwasser wurde citronengelb, Silbernitrat reducirt und Bleiacetat gab gelblichgrauen Niederschlag.

In Bezug auf den hier anwesenden Gerbstoff wird wohl dasselbe, wie bei der Salix alba, gesagt werden dürfen.

B. Von dem Bleiniederschlage abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit aus den Blattspreiten. Die Farbe der Lösung ist orangebraun, sie hat einen bitteren Geschmack, reducirt alkalische

Kupferoxydlösung nicht und lässt braunen Verdunstungsrückstand.

B. Auf dieselbe Weise gewonnene Flüssigkeit aus den pathologischen Gebilden auf den Blättern. Die bräunliche Lösung schmeckt schwach bitterlich, sie reducirt alkalische Kupferoxydlösung und lässt braunen Verdunstungsrückstand.

Auch in diesen pathologischen Gebilden scheint ein Zuckergehalt vorhanden zu sein, während er den Blättern mangelt.

Es ist allerdings gewagt, aus der Reaction mit alkalischer Kupferoxydlösung allein auf Gegenwart von Zucker zu schliessen und es hätten zur Bestätigung dieser Annahme Gährungsversuche gemacht werden müssen. Dazu reichte das Material nicht aus. Wenn ich aber dennoch nur nach der Reductionserscheinung des Kupfers auf Zucker schliesse, so geschieht es nach Analogie der Vorgänge in anderen gallenartigen Gebilden, in denen die bekannte Spaltung des Gerbstoffes durch fermentative Einwirkung stattfindet.

Die Producte der Aetherausschüttelung des wässrigen Blattspreitenauszuges rötheten Lackmus schwach, färbten Eisenchlorid bläulichgrün, reducirten Silbernitrat schwach und färbten Kalihydrat gelblich, später bräunlich.

Die Stoffe, welche Aether dem wässrigen Auszuge aus den pathologischen Gebilden entzogen hatte, rötheten gleichfalls Lackmus schwach, färbten Eisenchlorid grün, reducirten Silbernitrat schon in der Kälte und färbten Kalihydrat goldgelb.

Es unterscheiden sich diese Aetherausschüttelungen nicht unwesentlich von denen aus der Salix alba. Während dort diejenige aus den Blättern keine Reactionen gegen die angewandten Chemikalien aufwies, treten solche in diesem Falle ein. Ich glaube aber diese Erscheinungen auf einen geringen Gerbstoffgehalt, vielleicht aber auch auf spurenweise vorhandene Gallussäure zurückführen zu dürfen, namentlich wegen der ins Blaue neigenden Eisenchloridreaction.

Aber auch die Möglichkeit, dass die Aetherausschüttelungen etwas Catechin enthielten, war nicht ausgeschlossen. Um mich der Abwesenheit desselben zu vergewissern, verschaffte ich mir neues Material derselben Weidenart und stellte mit den erhaltenen Producten einerseits vergleichende Versuche mit denen aus frischen Eichenblättern gewonnenen, mit Catechin und mit einer bis fast zur Farblosigkeit verdünnten Lösung eines gereinigten Weidengerbstoffes, in einer höchstens solchen Menge, als man sie als Verunreinigung voraussetzen durfte, andererseits an.

Die Weidenblätter und deren pathologische Gebilde und die Eichenblätter wurden mit Wasser warm erschöpft und die eingeengten Auszüge mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. In allen drei Fällen blieben nach dem Verdunsten des Aethers und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser fett- und wachsartige Materien zurück. Es wurde abermals mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Die wässrigen Lösungen, die nun erhalten wurden, liessen keine krystallinischen Bestandtheile nach dem Verdunsten erkennen und verhielten sich gegen Lackmus kaum merklich röthend.

Der Uebersicht halber will ich die folgenden Reactionen in einer Tabelle (Seite 111) neben einander stellen:

Wenn einzelne dieser Reactionen auch lebhaft an diejenigen des Quercetins und Quercitrins erinnern, so sprechen andere, auch die Leichtlöslichkeit des eingedampften Rückstandes der Auszüge gegen die Annahme der Gegenwart dieser Körper, wie auch gegen die, dass Catechin anwesend sei, obgleich immerhin nicht geleugnet werden darf, dass die Löslichkeit dieser Körper durch die begleitenden Stoffe modificirt sein könnte. Ferner weisen auch die Reactionen in der vorliegenden Tabelle wenig Uebereinstimmung zwischen den beiden Weidenpräparaten einerseits und dem Catechin oder den bekannten der Gallussäure andererseits auf, während sich das Eichenblätterpräparat in denselben schon etwas mehr denen des Catechins nähert. Dagegen lassen die Versuche mit der verdünnten Weidengerbstofflösung die vorhin ausgesprochene Annahme, dass dieser, vereint mit anderen

Reagentien	Weidenblätter	Pathol. Weidengebilde	Eichenblätter	Catechin	Weidengerbstoff
Eisenvitriol	intensiv grün	intensiv grün	grünblau	grün	grünblau
Ferrocyankalium	keine Reaction, nach längerer Zeit schmutzig graubraun, aber klar	keine Reaction, nach längerer Zeit schmutzig graubraun, aber klar	keine Reaction, später schmutzig grünlich, klar	intensiv orangegelb	schmutzig grünlich
Kaliumbichromat	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction	Trübung	keine Reaction
Bleiacetat	gelb, ohne Fällung, mit einem Tropfen Ammoniak entsteht gelber Niederschlag	gelb, ohne Fällung, mit 1 Tropfen Ammoniak entsteht gelber Niederschlag	gelb, getrübt, 1 Tropfen Ammoniak macht gelatinös und mehr gelb, erwärmt gelber Niederschlag	keine Reaction, 1 Tropfen Ammoniak gelatinös, weiss, gekocht fällt weisses Pulver	weisser, flockiger Niederschlag
Kupferacetat	von Blau in Grün, erwärmt gelinde Trübung, mit Ammoniak bräunlicher Niederschlag, Ueberschuss v. Ak. löst	von Blau in Grün, auch warm klar, mit Ammoniak bräunlicher Niederschlag, Ueberschuss löst	von Blau in Grün, warm braune Flocken, Ammoniak löst	hellblau, klar, heiss grün, trübe, dann braune Flocken, Ammoniak löst	grünlichblau, warm rothbraune Flocken Ammoniak löst
Kalilauge und Kupfersulfat	gelb + Kupfersulfat grün, gelatinös, gekocht weissgrün gefällt	gelb, + Kupfersulfat grün, gelatinös, gekocht weissgrün gefällt	braungelb + Kupfersulfat grün gelatinös, gekocht weissgrün gefällt	farblos, + Kupfersulfat grün flockig, gekocht graubraune Flocken	roth, + Kupfersulf. schmutzig blaugrau, gekocht grünweiss gefällt
$Hg^2 N^2 O^6$	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction	keine React., warm gelbbraun, trübe
$Hg N^2 O^6$	gelbweisser Niederschlag, in Essigsäure löslich und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder fällbar				
HgCl	selbst beim Erwärmen entsteht keine Fällung			weisse Fällung	weiss, trübe u. flockig

Reagentien	Weidenblätter	Pathol. Weidengebilde	Eichenblätter	Catechin	Weidengerbstoff
Silbernitrat	nach einiger Zeit Rothfärbung und schwache Reduction, warm oder mit Ammoniak sofort Fällung und Reduction	wie bei den Blättern	wie bei den Weidenblättern	schon kalt reducirt	wie bei den Weidenblättern
Conc. Schwefelsäure	löst grünlichgelb	löst orangebraun, später grün	löst grünlichgelb	löst kirschroth, später violettroth, verdünnt Ausscheidung	löst röthlich, dann violettl. braun, warm dunkelviolettbraun
Goldchlorid	wird schon kalt von allen reducirt				
Alkoholische Bleizuckerlösung	warm gelber Niederschlag, beim Stehen röthlich	warm gelber Niederschlag, beim Stehen röthlich	gelber Niederschlag, beim Stehen grünlich, im durchfallend. Lichte röthlich	warm weiss gefällt	röthlichweiss, warm leicht absitzend
Verdünnte Schwefelsäure	gekocht gelbe Flocken	gekocht gelbe Flocken	gekocht gelbe Flocken	gekocht kaum gelblich ohne Ausscheidung	keine Ausscheidung
Eisenchlorid	grün, warm keine Fällung	grün, warm braune Flocken	gelblichgrün	grün, warm braune Flocken	gelb, warm wenig bräunliche Flocken.

Stoffen, bei den Versuchen mit den Producten der Aetherausschüttelung der Salix viridis mitwirkte, nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen.

Schien mir auch der Versuch den quercetin- oder quercitrinartigen Körper zu isoliren und zu untersuchen von grossem Interesse, so gab ich doch bald diesen Gedanken auf, denn einige Vorversuche wiesen mir zu deutlich nicht leicht zu überwindende Schwierigkeiten auf, die sich der Reindarstellung entgegenzustellen drohten.

Vermuthlich ist mir derselbe Stoff in einer anderen Weidenart, der Salix acutifolia, deren gelbgefärbte Innenrinde reiche Ausbeute erhoffen liess, begegnet. Aus dieser habe ich ihn zu isoliren mich bemüht, um ihn mit dem Quercetin oder Quercitrin oder einem dem ähnlichen Körper zu vergleichen und von hieraus auf das Vorhandensein in den nächsten Verwandten, den anderen Weidenarten, zurückzuschliessen.

Auf die Untersuchung jenes färbenden Stoffes der Rinde letztgenannter Weidenart will ich später zurückkommen, hier aber weiter fortfahren in der Untersuchung der Auszüge aus den Blättern und pathologischen Gebilden der Salix viridis und da ist es zunächst der Rückstand des Alkoholauszuges, welches aus den mit Wasser extrahirten Blattspreiten gewonnen wurde. Gegen Lackmuspapier verhält sich die Lösung desselben neutral, mit Eisenchlorid wird sie schmutzig gelbgrün, mit Silbernitrat grünlichgrau getrübt, mit Bleiacetat entstehen beim Kochen starke gelbe Flocken, mit Salzsäure gekocht bilden sich grüngelbe und mit Schwefelsäure, ebenso behandelt, gelbe Flocken. Kupferoxydkali giebt Andeutungen einer Reduction.

In gleicher Weise durch Alkohol aus den pathologischen Gebilden gewonnen, erwies sich das Product gegen Lackmus neutral. Es färbte Eisenchlorid schön grün, trübte Silbernitrat, gab mit Bleiacetat, wie mit Salzsäure beim Kochen gelbe Flocken, welche Reaction auch mit verdünnter Schwefelsäure in schwächerem Maassstabe eintrat, und reducirte Kupferoxydkali.

Wie in den früheren, lässt sich auch in diesen pathologischen Gebilden ein wie Quercitrin reagirender Körper nachweisen. Selbst die Reactionen mit der Flüssigkeit aus den Blattspreiten weisen auf einen Gehalt des quercitrinartigen Körpers hin. Hierdurch wären also die Blätter der Salix viridis var. fragilis-alba von denen der Salix alba unterschieden.

III. Salix fragilis-alba var. fragilior.

A. Die gerbstoffhaltige Flüssigkeit aus dem Bleiniederschlage des Blattspreitenauszuges war schwach gelblich gefärbt, hatte einen adstringirenden Geschmack und röthete Lackmuspapier. Eisenchlorid wurde grün gefärbt, Leim, Brechweinstein und Cinchonin gaben keine Reactionen, Kalihydrat färbte gelblich und bildete beim Kochen gelbe Flocken. Bleiacetat gab einen gelbgrünen Niederschlag und Silbernitrat wurde beim Kochen reducirt. Der Trockenrückstand war hellbraun gefärbt.

A. Die ebenso aus den pathologischen Gebilden gewonnene Flüssigkeit war gelblich, von schwach adstringirendem Geschmacke und lackmusröthend. Mit Eisenchlorid wurde die Flüssigkeit schön grün, Leimlösung gab schwache Fällung, während Brechweinstein und Cinchonin keine Reactionen lieferten. Kalihydrat färbt schön gelb und beim Kochen hellbraun unter langsamer Fällung von Flocken. Kalkwasser färbt hellgelb und bildet beim Kochen braune Flocken. Bleiacetat giebt grünlichgelben Niederschlag und Silbernitrat wird beim Erhitzen rothbraun.

Nach den angedeuteten Reactionen unterscheiden sich diese Auszüge nicht wesentlich von den früher unter A. angeführten.

B. Die Flüssigkeit von der Bleifällung des Blattspreitenauszuges, die etwa vorhandenen Zucker führen musste, war gelb gefärbt, sie reducirte alkalische Kupferoxydlösung nicht und liess verdunstet einen hellbraunen Rückstand. Dagegen wirkte die sich sonst ganz wie diese verhaltende Flüssigkeit B. aus den pathologischen Gebilden auf alkalische Kupferoxydlösung reducirend.

Es liefert dieser Versuch einen dritten Beleg für den Zuckergehalt der pathologischen Gebilde.

Aetherausschüttelung vom wässrigen Auszuge der Blattspreiten. Lackmus wird geröthet, Eisenchlorid schwach grünlich, Kalihydrat und Kalkwasser schwach gelblich gefärbt, Silbernitrat wird nicht reducirt und Schwefelsäure giebt keine Reaction. Ebenso verhält sich die wässrige Lösung des Rückstandes von der Aetherausschüttelung aus dem wässrigen Auszuge der pathologischen Gebilde.

Der Alkoholauszug aus den erschöpften Blättern war neutral, färbte Eisenchlorid gelbgrün, reducirte Silbernitrat unter Braunfärbung der Flüssigkeit, gab mit Bleiacetat erhitzt gelbe Flocken, mit Schwefelsäure und Salzsäure beim Erhitzen schwache Trübung und reducirte Kupferoxydkali nicht.

Der alkoholische Auszug der erschöpften pathologischen Gebilde war neutral, gab mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung und reducirte Silbernitrat unter Braunfärbung der Flüssigkeit. Bleiacetat gab aus heisser Lösung gelbe Flocken, Salzsäure, in schwächerem Maasse Schwefelsäure, trübten flockig und Kupferoxydalkali wurde reducirt.

Ausser in den pathol. Gebilden scheint hier auch in den Blättern derselbe quercitrinartige Körper vorzukommen, wie ich ihn in der Salix virid. var. fragilis-alba glaube gefunden zu haben, jedenfalls aber nach den Versuchserscheinungen in den ersteren in ausgesprochen grösserer Menge, als in diesen letzteren.

IV. Salix fragilis var. vitellina.

Durch einen Unfall ging mir das ganze Material der Blattspreiten dieser Weide bei der ersten Extraction verloren und da später diese Varietät nicht mehr aufzufinden war, musste ich von der Untersuchung dieses Theiles des Materials abstehen. Die pathol. Gebilde habe ich in derselben Weise wie die früheren untersucht. Da aber durch das Fehlen der ersten Versuchsreihe der Vergleich in den Reactionen genom-

men ist, der allein dazu veranlassen konnte, das Verhalten zu den angewandten Reagentien detaillirt wiederzugeben, so führe ich hier nur kurz an, dass ich bei den einzelnen Auszügen zu denselben Schlüssen gelangte, wie bei den vorhergehenden pathologischen Gebilden.

V. Nicht bestimmte Weidenart.

Auf den jungen Zweigen einer Weidenart waren in grosser Anzahl haselnuss — bis wallnussgrosse und selbst noch grössere pathologische Gebilde durch Insectenstiche entstanden. Die Stiche waren auf noch grüne oder eben braunwerdende Zweige ausgeübt worden und bildeten ziemlich harte, feste Massen von unregelmässigen Formen und fast glänzender Oberfläche. Die Durchschnitte liessen einen grossen Feuchtigkeitsgehalt erkennen und das Holz war durch diese Gebilde in viele Stränge gespalten worden, zwischen denen die Masse der Gebilde lag, ohne die Vegetationsfähigkeit der Zweige sichtlich zu benachtheiligen. Aeltere Gebilde aus früheren Jahren hatten je nach dem Alter eine dunkelgraue oder graubraune oder grünbraune Farbe, wiesen nicht mehr den adstringirenden und intensiv bitteren Geschmack der frischen Gebilde auf, waren voluminös und scheinbar humificirt, während die meist an den Wandungen der Gebilde durchlaufenden Holzstränge ihre Vegetationsfähigkeit beibehalten hatten. Hin und wieder nur fand es sich, dass bei einigen die Zweige oberhalb der Gebilde im Dickenwachsthume zurückgeblieben waren.

Von dieser Weidenart habe ich die Blätter, Stengel und Gebilde untersucht; leider war es nur nicht gut ausführbar, die letzteren von den sie durchdringenden Holztheilen völlig frei zu präpariren.

Die Art des Insectes, durch welche diese Auswüchse entstehen, habe ich weder aus einschlägigen Werken, noch durch Nachfragen bei Insectenkennern ermitteln können und muss die Antwort hierauf auf die Zeit glücklicher Ausbrütungsversuche (diese sind in Angriff genommen) verschieben.

A. Die Lösung der Stoffe aus dem Bleiniederschlage des wässrigen Auszuges aus den Blättern war gelb gefärbt, von bitterem Geschmack und röthete Lackmuspapier. Eisenchlorid wurde sehr dunkelgrün und während Leim gefällt wurde, entstand durch Brechweinstein und Cinchonin keine Fällung. Kalihydrat färbte die Flüssigkeit bräunlichgelb, beim Erhitzen braun werdend. Kalkwasser gab gelbe Fällung und Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Silbernitrat gab beim Erhitzen braune Flocken und der Verdunstungsrückstand der Lösung war braun.

A. Die wie erstere aus den Stengeln erhaltene Lösung war fast wasserhell, hatte einen schwach adstringirenden Geschmack und wurde von Eisenchlorid schön grün gefärbt. Leim, Brechweinstein und Cinchonin gaben keine Reaction. Kalihydrat färbte schön gelb und beim Kochen hell röthlichbraun. Auch Kalkwasser färbte gelb, gab aber beim Kochen gelbe Flocken. Bleiacetat liess einen gelblichgrünen Niederschlag fallen und Silbernitrat wurde beim Kochen reducirt. Der Verdunstungsrückstand war hell braungelb.

Die Flüssigkeit A. aus den pathol. Gebilden dieser Weide war fast farblos, schmeckte schwach adstringirend, röthete Lackmuspapier und wurde durch Eisenchlorid grün gefärbt. Leim, Brechweinstein und Cinchonin gaben keine Reaction, Kalihydrat färbte gelb und beim Kochen bräunlich, Kalkwasser verhielt sich negativ. Durch Bleiacetat entstand ein grauweisser Niederschlag, Silbernitrat gab beim Kochen Braunfärbung und der Trockenrückstand der ursprünglichen Lösung war röthlichgelb.

Auffallender Weise scheint der Gerbstoffgehalt der Blätter dieser Weide nach dem Verhalten zu Eisenchlorid, Leim, Kalkwasser und Silbernitrat, wie nach der Färbung des Verdunstungsrückstandes ein grösserer zu sein, als der der jungen grünen Zweige; am schwächsten scheint er in den pathologischen Gebilden vorzuliegen.

Die den Zucker führende Flüssigkeit B. vom Bleiniederschlage aus dem Blätterauszuge zeigte eine gelbe Farbe und stark bitteren Geschmack. Zu Kupfer-

oxydkali verhielt sie sich intact und gab einen braunen Trockenrückstand.

Lösung B. aus dem Stengelauszuge. Die Farbe war gelb, der Geschmack stark bitter und kratzend. Kupferoxydkali wurde schwach reducirt und der Verdunstungsrückstand war braun.

Die Lösung B. aus den pathologischen Gebilden hatte eine rothe Farbe, schmeckte kratzend bitter, reducirte Kupferoxydkali und gab braunen Trockenrückstand.

Der Zucker steht hier der Vertheilung nach im umgekehrten Verhältnisse zum Gerbstoffgehalte. Er findet sich am reichlichsten in den Gebilden, ist in den Stengeln wenig vorhanden und fehlt den Blättern ganz.

Eisenchlorid wurde durch die Producte der Aetherausschüttelung aus den Blättern grünlich, Kalihydrat gelb und dann braun gefärbt, Kalkwasser wurde gelb und dann graugrün, Schwefelsäure und Silbernitrat verhielten sich inactiv.

Ebenso aus den Stengeln erhalten, gaben die Producte mit Eisenchlorid grünliche, mit Kalihydrat schmutzig gelbe, dann graubraune und mit Kalkwasser gelbe Färbung. Schwefelsäure und auch Silbernitrat waren ohne Einwirkung.

Die Producte der Aetherausschüttelung von den pathologischen Gebilden färbten Eisenchlorid grünlichblau, Kalihydrat gelb, später braun und Kalkwasser gelb. Schwefelsäure zeigte keine Reaction, Silbernitrat wurde schon kalt in schwachem Maasse, reichlich aber beim Erwärmen reducirt.

Wie bei der Aetherausschüttelung aus der Salix viridis konnte auch hier nicht ganz unberechtigt spurenhafte Anwesenheit von Gallussäure oder einer ihr ähnlichen Substanz, wie ich sie früher in den Weidenrinden [1] gefunden habe, angenommen werden. Wenn ich auch für diesen Nachweis die Eisenchloridreaction für die ausschlaggebende halte, so möchte ich immerhin das Verhalten gegen Silbersalz und

---

1) Arch. d. Pharm. Bd. 209. pag. 210. 1876.

das Dunkelwerden mit überschüssigem Alkali als Bestätigungen nicht unberücksichtigt gelassen wissen.

Die gelösten Substanzen im alkoholischen Auszuge aus den extrahirten Blättern verhielten sich gegen Lackmus neutral, färbten Eisenchlorid dunkelgrün, trübten Silbernitrat kaum und gaben mit Kupferoxydkali keine Reaction. Bleiacetat fällte aus alkoholischer Lösung gelbe Flocken, Schwefelsäure wurde stark getrübt und Salzsäure gab schwache Flocken.

Lackmus und Eisenchlorid verhielten sich zu dem aus den Stengeln gewonnenen Producten des alkoholischen Auszuges ebenso, wie zu dem der Blätter, Silbernitrat wurde getrübt, Kupferoxydkali, Bleiacetat, Schwefelsäure und Salzsäure zeigten dasselbe Verhalten, wie eben bei den Blättern angeführt wurde.

Die Lösung aus den pathologischen Gebilden gewonnen war neutral, wurde durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt und reducirte Silbernitrat schon in der Kälte. Kupferoxydkali wurde reducirt, Bleiacetat gab aus heisser alkoholischer Lösung gelbe Flocken und auch Schwefelsäure und Salzsäure fällten beim Kochen gelb flockig.

Obgleich einige Reactionen mit den Flüssigkeiten aus den Blättern und Stengeln auch auf einen quercitrinartigen Körper hinweisen, fühle ich mich doch nicht berechtigt denselben hier anzunehmen, denn z. B. das Verhalten gegen Kupferoxydkali, das ich für sehr wichtig halte, ferner die nicht deutlich ausgesprochene reducirende Wirkung auf Silbernitrat sprechen dagegen. Entscheidend hätten hier die durch verdünnte Säuren entstandenen Spaltungsproducte geantwortet, wozu aber das Material nicht ausreichte.

Im Gegensatze hierzu finden sich die Quercitrinreactionen im Verhalten des Auszuges aus den pathologischen Gebilden deutlich ausgesprochen und zwar bei dieser letzten Weidenart deutlicher, als in den früheren Untersuchungsobjecten.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass in den pathologischen Weidengebilden chemische Körper vorkommen, welche den gebildetragenden Pflanzentheilen mangeln. Wie z. B.

angenommen werden kann, dass die Gallussäure aus dem Gerbstoffe entstanden sei, so dürfen auch hier diese Körper als Producte der Umwandlung gewisser Bestandtheile der normalen Pflanzentheile angesehen werden. Welcher Art aber diese Umwandlungsproducte hier sind, konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden; am meisten darf man sich dem zuneigen, dass es vorherrschend ein quercitrinartiger Körper sei. Jedoch bewegen sich die angeführten Versuche in zu engen Grenzen, als dass gleich geschlossen werden dürfte, alle pathologischen Gebilde auf den Weidenblättern oder Zweigen führten diesen quercitrinartigen Stoff. Es lässt sich dieses um so wahrscheinlicher aussprechen, als ich bei einem anderen Stoffe, nämlich dem von mir in der Weidenrinde, die zum Zwecke des Gerbens gesammelt war, gefundenen Benzohelicin [1] schon Aehnliches erfahren habe. Hierüber hoffe ich bald Näheres berichten zu können. Es kommt das Benzohelicin, wie sich bis jetzt herausgestellt hat, nicht in der Rinde jeder Weidenart vor und sollte die Voraussetzung, dass der quercitrinartige Körper nicht in allen pathologischen Weidengebilden, die ihren Ursprung durch Insectenstiche erhalten, vorkomme, zutreffen, so hätte man zwei chemische Handhaben zur Unterscheidung der so äusserst schwierig zu diagnosticirenden Weidenspecies zur Verfügung.

Der Stoff, von dem vorhin unter Salix viridis var. fragilis-alba die Rede war, der sich in gewissen Beziehungen wie Quercetin und Quercitrin verhielt, in anderen sich von diesen aber wesentlich unterschied, musste einer näheren Beachtung unterzogen werden. Ich stellte mir denselben aus der Rinde junger Zweige der Salix acutifolia, deren Innenrinde im frischen Zustande schön leuchtend gelb gefärbt war, in folgender Weise dar.

Nach vollständiger Erschöpfung der zerkleinerten Rinde mit Alkohol von 95° in der Wärme wurde der grösste Theil

---

1) l. c.

des Alkohols abdestillirt, die vollständig gallertig gewordene, rückständige Flüssigkeit filtrirt, mit Alkohol nachgewaschen, letzterer entfernt und der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges in Wasser aufgenommen, wobei beträchtliche Mengen fettiger, harziger etc. Substanzen ungelöst zurückblieben. Der bräunlichgelbe, wässrige Auszug gab alsdann an Amylalkohol [1] beim Ausschütteln eine intensiv gelbe, färbende Substanz ab, während das Wasser, braunröthlich gefärbt, sich trübe absonderte. Der Amylalkohol wurde entfernt und der braungelbe Rückstand abermals in Wasser aufgenommen, wobei wieder etwas eines braungelben Rückstandes zurückblieb. Mit Amylalkohol geschüttelt, nahm dieser wieder jene vorerwähnte gelbe Färbung an, das Wasser schmutzig röthlich tingirt und trübe absondernd. Aus dieser letzten Amylalkoholausschüttelung wurde dann das Material für die Reactionen durch Verdunsten erhalten.

Dasselbe löst sich nach dem Trocknen leicht in glänzenden, orangegelben, durchscheinenden Lamellen von der Porcellanschaale. Weder bei rascher, noch bei langsamer Verdunstung der wässrigen oder alkoholischen Lösung liess sich Krystallisation der Masse beobachten. Die wässrige Lösung röthet blaues Lackmuspapier und hat den Geruch blühender Weiden oder den der frischen Weidenrinde. Der Geschmack ist intensiv bitter. Erhitzt man die trockne Substanz, so tritt der Geruch der Weidenkätzchen lebhaft hervor, weiter erhitzt bildet sich Holzessig, dann entstehen erstickende Dämpfe und zuletzt theeriges Product. Ein krystallinisches Sublimat hatte sich nicht gebildet. Im Spectrum zeigte die alkoholische Lösung im Roth ein intensiv schwarzes Band und während im Gelb keine Absorption stattfand, liessen sich im Grün zwei oder drei kaum angedeutete Linien beobachten.

---

1) Vom Quercitrin ausgehend, das sich nach einem Versuche in Amylalkohol reichlich löste, wandte ich dieses Mittel zum Ausschütteln an. Dieselbe Quercitrinprobe, von Gehe et Comp. bezogen, löste sich schwer in Aether und war unlöslich in Benzin, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung wurde durch alkoholische Bleiacetatsolution orangeroth gefällt.

Beim Stehen an der Luft färbte sich die wässrige Lösung nicht dunkler, dagegen wurde die Lösung mit Ammoniak intensiv orange und diese beim Stehen an der Luft rothbraun. Aus kalter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wird salpetrige Säure entwickelt und es entsteht eine klare rothbraune Lösung, die mit Ammoniak und Chlorcalcium keine Oxalsäurereaction aufweist; ein Wollenfaden wird aber dauernd gelb gefärbt (Pikrinsäure). Aus sehr concentrirter Lösung schied concentrirte Schwefelsäure kermesfarbenen Niederschlag aus, mehr Schwefelsäure bildete klare rothbraune Lösung, verdünnt man diese mit Wasser, so scheiden sich braune Flocken ab. Wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur concentrirten wässrigen Lösung fällten gelben Niederschlag, beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit sich auflösend und bei weiterem Kochen sich wieder abscheidend. Mit concentrirter Salzsäure bildet die concentrirte wässrige Lösung orangefarbenen Niederschlag. Kaliumbichromat mit Schwefelsäure wird sofort grün, wobei Geruch nach salicyliger Säure, aber kein Ameisensäuregeruch auftritt. Fehling'sche Lösung wird schon bei gelindem Erwärmen sehr stark reducirt; dasselbe geschieht schon in der Kälte mit Goldchlorid sofort. Mit Barytwasser wird die Farbe der Lösung noch intensiver gelb. Kaliumcarbonat und Kalkwasser färben orangegelb und Säuren stellen die ursprüngliche gelbe der wässrigen Lösung wieder her, ohne Fällung zu bewirken. Aus rothem Blutlaugensalze wird keine Blausäure freigemacht. Durch Eisenchlorür wird die Lösung grünbraun, ebenso durch Eisenchlorid; in sehr starker Verdünnung färbt letzteres Reagens grün und beim Kochen mit demselben entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Silbernitrat wird nach einigem Stehen, beim Erwärmen aber sofort reducirt, ohne die Flüssigkeit vorübergehend roth zu färben. Bleizucker fällt theilweise, Bleiessig fast vollständig und die Niederschläge sind in Essigsäure löslich. Die alkoholische (98^0) Lösung färbt sich mit einem Tropfen alkoholischer Bleiacetatlösung hoch orange.

Dieses sind die bisher von mir angestellten Reactionen des intensiv gelb gefärbten Körpers in der Rinde von Salix

acutifolia und es lässt sich vermuthen, dass derselbe eine weite Verbreitung unter den Weiden findet. Er mag es hauptsächlich auch sein, der in die Lösungsmittel bei der Untersuchung der Weidenblätter und Zweige und deren pathologischen Gebilde mit überging und die Reactionen modificirte. Zwischen ihm und dem Quercitrin lässt sich in mehrfacher Beziehung eine grosse Aehnlichkeit erkennen und er wird wahrscheinlich zu diesem, wie zum Rhamnin etc. in naher Beziehung stehen.

Es wäre höchst interessant, diesem Stoffe ein eingehendes Studium zu widmen, wozu es mir aber jetzt an Zeit gebricht.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch einer Erscheinung erwähnen, die ich früher allerdings schon beobachtet, aber nicht für wesentlich erachtet hatte. Es war mir nemlich hin und wieder beim Weidengerbstoffe, der doch entschieden ein eisenbläuender ist, begegnet, dass im Momente des Zusetzens von Eisensalzen ein grünschwarzer Niederschlag entstand, der im nächsten Momente sich als rein blau präsentirte. Jetzt, wo mir unter V, der nicht bestimmten Weidenart, wieder die Reactionen mit den jungen, noch grünen Weidenzweigen vorliegen, erweist es sich, dass ihr Gerbstoff Eisenchlorid z. B. nur grün färbt, ohne zu fällen. Demnach wird die früher beobachtete Grünfärbung wohl auf eine Beimengung der Rinden junger Zweige zu verweisen sein, die aus dem Grunde leicht möglich war, als ich zu meinen Untersuchungen käufliches Gerbematerial und nicht selbstgesammelte und sortirte Rinden benutzt hatte. Um mir nun über die Vertheilung der beiden Gerbstoffe in den Pflanzen einiges Licht zu verschaffen, nahm ich mir das Material von der Salix fragilis var. viridis alba und reagirte mit den Abkochungen: I. der Blätter, II. der jungen, noch vollständig grünen Stengel und Zweige, III. der Rinde noch grünlichgrau aussehender Zweige und IV. zum Vergleiche, mit der Lösung eines Weidengerbstoffes, den ich früher aus einer alten Rinde dargestellt hatte.

Reagentien	I. Blätter	II. Grüne Stengel und Zweige	III. Junge, grüngraue Zweigrinde	IV. Weidengerbstoff
Lackmus	geröthet	geröthet	geröthet	geröthet
Eisenvitriol	dunkelgrün, klar	dunkelgrün, klar	grünschwarzer Niederschlag, Flüssigkeit grün	sofort blauschwarz
Alkalische Kupferoxydlösung	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction	keine Reaction
Eisenchlorid	dunkel bräunlichgrün, klar	dunkelgrün, klar	dunkelgrün, klar	bräunlichschwarz gefällt
Silbernitrat	schon kalt gefällt, heiss schwarze Flocken, Flüssigkeit klar	kalt getrübt, heiss röthbraun gefärbt unter Reduction	kalt getrübt, heiss rothbraun gefärbt unter Reduction	kalt klar, heiss rothbraun, beim Stehen Trübung und Reduction
Bleiacetet	grüngelbe Flocken	grüngelbe Flocken	fleischfarben gelber Niederschlag	schmutzig grau gefällt
Mit verdünnt. Salzsäure erhitzt beim Erkalten	grünliche Fällung	grünliche Fällung	röthlichbraune Fällung	röthlichbraune Fällung
Mit verd. Schwefelsäure erhitzt beim Erkalten	schmutzig graubraune Fällung	schmutzig graubraune Fällung	rothbraune Fällung	rothbraune Fällung
Leimlösung	keine Fällung	keine Fällung	sofort Fällung	sofort Fällung
Kupfersulfat	gefällt	gefällt	gefällt	gefällt
Cinchonin	gefällt	gefällt	gefällt	gefällt
Brechweinstein	klar	schwach getrübt	stark getrübt	gefällt
Kalkwasser im Ueberschuss	grüngelb getrübt	grüngelb getrübt	graubraune Flocken	braune Flocken
Mit verdünntem Kalihydrat gekocht	grünlichbraun	grünlichbraun	braunroth	braunroth
Die Lösung mit Kalihydrat mit Salzsäure neutralisirt und mit Eisenchlorid versetzt	dunkelgrüne Färbung ohne Fällung	dunkelgrüne Färbung mit wenigen grünen Flocken	dunkelbraune Flocken	dunkelbraune Flocken.

Man ersieht aus diesen Reactionen, wie der Stengelauszug in seinem Verhalten stark an die Eigenschaften des Blätterauszuges anklingt, andererseits aber zum Auszuge aus den Rinden hinneigt. Dieser letzte Auszug ähnelt wiederum vielfach der Lösung des Gerbstoffes aus den alten Rinden.

Ueberblickt man das verschiedene Verhalten der Gerbstoffe in den einzelnen Pflanzentheilen, so drängen sich unwillkürlich die Fragen auf, welche Bedeutung dieselben für den Lebensprocess der Pflanzen haben mögen, wo der Herd ihrer Entstehung sei, wo und wie ihre Umwandlungen geschehen.

Dass die Beantwortung aller dieser Fragen äusserst schwierig, ja nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse über die Gerbstoffe, wie über so viele in den Pflanzen vorkommenden Stoffe, fast unmöglich ist, liegt klar auf der Hand. Dennoch will ich es, gestützt auf gewisse Reactionen, wagen, einige hierauf bezügliche Hypothesen aufzustellen.

Eine Eichenblätterabkochung färbte Eisensulfat blau, wurde mit Eisenchlorid dunkelgrün, gab mit Bleiacetat einen grünlichgelben Niederschlag, mit Leim keine Fällung, mit Brechweinstein Trübung und mit Cinchonin Fällung. Kalihydrat färbte intensiv gelb und liess beim Kochen braune Flocken fallen. Kalkwasser gab kalt hellbraune Flocken, die Flüssigkeit war gelb und wurde beim Erwärmen heller. Alkalische Kupferoxydlösung wurde reducirt und gleichzeitig fielen rothbraune Flocken.

Dieselbe Eichenblätterabkochung wurde mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure geschüttelt, bis zur schwach sauren Reaction mit Kaliumcarbonat versetzt, so lange mit Wasser verdünnt, bis die grünliche Färbung der Flüssigkeit fast geschwunden war und nun geprüft. Mit Eisensulfat trat eine lebhafte Grünfärbung ein, die mit Eisenchlorid ins Gelbliche spielend erhalten wurde. Bleiacetat gab grünlichgrauen Niederschlag, Leim — keine Fällung, Brechweinstein — keinen Niederschlag, Cinchonin — braune Flocken, Kalihydrat beim Stehen oder Erwärmen — braune Flocken, Kalkwasser — kalt schwach geflockt, erwärmt reichlicheren Absatz,

alkalische Kupferoxydlösung wurde in reichlicher Menge reducirt.

Erwärmt man die mit rauchender Salpetersäure behandelte Abkochung oder dampft sie bis auf die Hälfte oder ein Drittel ein, entsäuert zum grössten Theil durch Kaliumcarbonat und prüft dann, so färben Ferrosulfat und Ferrichlorid intensiv dunkelgrün, ohne zu fällen. Bleiacetat giebt einen bräunlichgrauen Niederschlag.

Behandelt man die Eichenblätterabkochung mit Chlorwasser und erwärmt so lange, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, so treten genau dieselben Reactionen ein.

Man sieht in diesem Verhalten eine auffallende Uebereinstimmung mit dem der Weidenblätterabkochung.

Auf Grundlage dieser Thatsachen glaube ich annehmen zu dürfen, der eisengrünende Gerbstoff der grünen Pflanzentheile sei ein Oxydationsproduct des eisenbläuenden und es lässt sich dann voraussetzen, dass der eisenbläuende Gerbstoff mit dem Safte der Pflanzen den grünenden Theilen zugeführt werde, durch den Athmungsprocess eine Oxydation erfahre und in den eisengrünenden und Zucker zerlegt werde, welcher letztere beim weiteren Aufbau der Pflanzen verwerthet wird. Mit dem eisengrünenden Gerbstoffe muss alsdann weitere Umsetzung stattfinden, um Anhäufung zu verhindern.

Bestätigt worden wäre die Voraussetzung, dass der eisengrünende ein Oxyd des eisenbläuenden Gerbstoffes sei, wenn umgekehrt sich der eisengrünende Gerbstoff der Weidenblätter oder der durch Behandlung mit Oxydationsmitteln eisengrünend gewordene der Eichenblätter wieder in eisenbläuenden hätte zurückverwandeln lassen.

Es wurden hierauf bezüglich die Gerbstofflösungen mit Natriumamalgam, mit Schwefelwasserstoff und auch mit Zinnchlorür behandelt, ohne Erfolg zu erzielen. Der zur Constitution gehörende, einmal abgespaltene Zucker tritt nicht mehr in die Verbindung ein, deren Eigenschaften jetzt modificirt sind; sämmtliche so behandelten Lösungen reducirten alkalische Kupferoxydlösung lebhaft, während sie es vor Eingriff der Reagentien nicht thaten, oder wenigstens nicht in der

eclatanten Weise, wie es zuckerhaltige Lösungen zu thun pflegen.

Warum nun aber unter anderen in den Eichenblättern noch eisenbläuender Gerbstoff vorzufinden ist, er den Weidenblättern aber abgeht, scheint aus der grösseren Vegetationsthätigkeit und somit rascher eintretenden Oxydation der letzteren erklärlich.

Die Beobachtung, [1] dass irgend ein eisengrünender Gerbstoff, durch Eisenoxydsalz grün gefärbt, mit schwach alkalischem Wasser violettschwarz wird, eine Reaction, die eisenbläuendem Gerbstoffe zukommt, und dass dann die grüne Farbe durch Säurezusatz wieder hergestellt werden kann, lässt sich nur mit grossem Vorbehalt bestätigen.

Die Abkochung einer jungen, noch graugrünen Weidenrinde wurde mit oxydhaltigem Eisensulfat schmutzig grünschwarz, mit verdünnter Sodalösung darauf schmutzig bläulichschwarz und Salzsäurezusatz färbte gelbbraun, der Auszug aus den grünen Stengeln wurde dunkelgrün, mit Soda schmutzig bläulich und mit Salzsäure gelblich, fast farblos; der Auszug aus den Blättern wurde mit Eisensulfat dunkelgrün, mit Soda schmutzig bläulich und mit Salzsäure grünlichgelb.

In keinem dieser Fälle hatte die in Blau übergehende Farbe aber das Aussehen jenes schönen Blaues, welches die eisenbläuenden Gerbstoffe zu geben pflegen. Diese Beobachtung ist schon früher [2] gemacht worden und ich muss sie durchaus bestätigen.

Bei Wiederholung des Versuches mit der Weidenblätterabkochung, wobei ich statt der verdünnten Sodalösung stark verdünnte Natronlauge anwandte, färbte sich die Flüssigkeit nur braungrün und liess bald braune Flocken fallen. In einer Eichenblätterabkochung wurde die durch Eisensulfat blau gefärbte Flüssigkeit durch Salzsäure hellgrün und das Natronhydrat enthaltende Wasser restaurirte wieder die blaue

---

1) Geiger, Mag. Pharm. 15, 1. 99—25. 3. 91. Gmelin, 7. 1. 877. (1862).

2) Gmelin, 7. 1. p. 877. (1862).

Farbe. In gleicher Weise behandelt, entstand im Gerbstoffe aus den chinesischen Gallen eine violettblaue, im Valonengerbstoffe eine schmutzig grünlichblaue Farbe, die auf Zusatz von etwas mehr der Gerbstofflösung in rein Grün überging. Im Myrobalanengerbstoffe wurde schliesslich die Farbe vollständig hergestellt, im Gerbstoffe aus älteren Weidenrinden wurde Eisensulfat und Salzsäure braun und trübe und mit alkalischem Wasser grün, später schmutzig dunkelblaugrau geflockt. Der Tannengerbstoff wurde durch Eisensulfat dunkelgrün, durch Salzsäure dann braun und durch alkalisches Wasser bekam die graue Farbe nur einen Stich ins Grüne.

Auch die Wahrnehmung, dass eisengrünende Gerbstoffe mit essigsaurem Eisenoxyd blaue Färbung geben, fand ich z. B. am Tannengerbstoffe nicht bestätigt. Derselbe wurde braungrün und Ammoniak führte die Färbung in Violettschwarz über; die Weidenblätterabkochung gab mit essigsaurem Eisenoxyd dieselbe Färbung, wie sie Eisensulfat hervorrief. Ferner soll die grüne Farbe der Eisenoxydverbindungen durch neutrales und basisches Bleiacetat in Blau verwandelt werden; die Weidenblätterabkochung wurde hierbei aber nur schmutzig grüngrau, der Tannengerbstoff schmutzig blaugrau.

Mir scheint jedenfalls hieraus hervorzuleuchten, dass ein Ueberführen des eisengrünenden Gerbstoffes in den eisenbläuenden nicht thunlich ist und dass jeder einzelne Gerbstoff seine abweichenden Eigenschaften besitzt, die eben für jeden besonders genau studirt werden müssen, ehe eine engere systematische Gruppirung anzubahnen geboten erscheint.

Nach den vorhergehenden Betrachtungen müsste der Entstehungsort der Gerbstoffe in den tieferliegenden Organen der Pflanzen, etwa in der Wurzel, dem Stamm oder Stengel und den Zweigen zu suchen sein, oder sie können localisirt in den Zellen, ohne an das eine oder andere Achsenorgan gebunden zu sein, entstehen, von dort aus durch den strömenden Saft den Blättern zugeführt werden, woselbst sie dann jene oben angedeutete Umwandlung erfahren und sich für den Vegetationsprocess geltend machen.

Scheint diese Theorie auch eine gewisse Berechtigung zu fordern, so sind doch andere wesentliche Momente zu berücksichtigen, die durchaus gegen dieselbe zu sprechen scheinen und einer anderen Geltung zu verschaffen suchen.

Es ist auffallend, dass bei der zweiten, der Herbstsaftströmung sich der Gerbstoffgehalt der Rinden [1] grösser zeigte, als während der Frühlingsströmung und es müsste doch, gelte die erste Theorie, gerade mit dem Strome zu den Blättern ein höherer Gerbstoffgehalt gefunden werden.

Hiernach wird man von vornherein zu der Annahme geführt, es finde die Entstehung des Gerbstoffes selbst oder der sie bildenden Substanzen in den Blättern statt und es werden diese von dort aus im Herbste abwärts geführt. In Rücksicht aber auf das so schwere Diffundiren der Gerbstoffe muss man sich mehr zu der Annahme hinneigen, dass nur das Material zum Aufbaue desselben mit dem Saftstrome den Zellen zugeführt werde und dass dort local die Gerbstoffbildung stattfindet.

Die Bedeutung des Gerbstoffes für den Lebensprocess der Pflanzen ist entschieden eine vielseitige. Der schwankende Gehalt der Rinden an denselben zu verschiedenen Jahreszeiten weist deutlich eine Entführung und Umwandlung desselben auf, seine Ablagerung in den Zellen hat vermuthlich neben der Aufgabe, die Resistenz der Rinden zu erhöhen, auch den Zweck, die Albuminate in gewisse widerstandsfähige Formen zu bringen und sie hauptsächlich in den Zweigen (deren Gerbstoffgehalt höher gefunden wurde, als der der Stämme) festzuhalten, um sie bei der nächsten erwachenden Vegetationsperiode den an mineralischen Bestandtheilen reicheren Säften aus der Wurzel abzugeben und so den grünenden vegetativen Theilen zuzusenden, in denen sie dann wahrscheinlich den oben angedeuteten Zweck erfüllen.

---

1) Muspratt. Technische Chem. 1876. p. 119. Untersuchungen von Fraas in „Ergebnisse der Münchner Versuchsstation. 3. Hft. p. 45. — Alte Eichenastlohe von schwachen Aesten im 1. Saft 3,6 % Gerbstoff, im 2. Saft 13,3 %.

Die alten Stammrinden stehen ausserhalb der Functionen primärer Rinden und bedürfen der Gerbstoffe weniger.[1] Sie sind durch eine bedeutende Korkschicht geschützt und enthalten in ihren Zellen grössere Mengen modificirter Gerbstoffe oder Spaltungsproducte derselben (Farbstoffe, Eichenroth, Tannenroth etc.), die nicht mehr, schon ihrer Schwerlöslichkeit wegen, zu wandeln scheinen. Auch führen sie die albuminösen Stoffe nur in kleiner Menge, deren Erhaltung ja auch wohl Aufgabe der Gerbstoffe ist.

Dass den Gerbstoffen im Allgemeinen keine untergeordnete Stellung im Haushalte der Pflanzen zugeschrieben werden darf, beweist schon das reichliche Vorkommen derselben im Pflanzenreiche.

Mineralanalysen.

(Aus dem Laboratorium von E. Reichardt in Jena.)

Uranpecherz aus Joachimsthal.

Dieses Mineral zeichnet sich bekanntlich durch die Mannigfaltigkeit der Mischung aus und dient desshalb sehr gut zu Uebungsaufgaben für spätere Zeit.

Das specifische Gewicht des hier in Untersuchung gezogenen Pecherzes betrug 5,328, die Farbe war braunschwarz mit ockerigem Ueberzuge, welcher die grüngelb schillernde Färbung des Uranoxydhydrates gleichzeitig wiedergab. Herr stud. chem. Kaiser fand folgende Gemengtheile:

4,831 g. Mineral wurden zur Bestimmung von Kieselsäure und Schwefel verbraucht und ergaben, nach Behandlung mit concentrirter Salpetersäure 0,193 g. SiO^2 und 0,278 g. $BaSO^4$.

---

1) Feser (Ztschrft. d. landw. Ver. in Baiern. 1862. p. 403) fand in der Fichtenrinde bei geschlossenem Bestande den Gerbstoffgehalt bis zum 35. Jahre bis auf 15 % wachsend und dann bis zum 55. Jahre bis auf 5 % fallend.

4,147 g. wurden hierauf zur Bestimmung der anderweitigen Bestandtheile verwendet und gaben in Grammen: Al^2O^3 = 0,013, Fe^2O^3 = 0,173, $CaCO^3$ = 0,037, $PbSO^4$ = 0,210, Mn^3O^4 = 0,008, $Mg^2P^2O^7$ = 0,004, As^2S^3 = 0,034, Sb^2S^3 = 0,004, P^2O^5 = 0,003, CuO = 0,024, U^3O^4 = 3,480, Bi Spur.

Bemerkenswerth ist, dass Wismuth nur spurweise vorkommt, während dasselbe oft in mehreren Procenten nachgewiesen worden, jedoch wechselt das Gemisch eben sehr bedeutend. In 100 Theilen ergiebt dies folgende Bestandtheile:

Kieselsäure	3,680
Schwefel	0,788
Thonerde	0,313
Eisenoxyd	4,161
Kalk	0,499
Magnesia	0,034
Manganoxydul	0,180
Blei	3,888
Arsen	0,261
Antimon	0,068
Phosphorsäure	0,072
Kupferoxyd	0,578
Uranoxydoxydul	83,918
Wismuth	Spur
	98,440.

Die Berechnung auf Verbindungen hat bei solchen Gemengen keine oder nur sehr wenig Bedeutung. Der grösste Theil von Blei muss als Bleioxyd vorhanden sein und daher auch die Zahl unter 100.

Borhaltiges Mineral aus Chili.

Aus den Lagern des Chilisalpeters und aus der näheren Umgebung derselben gelangen mehr und mehr Borate in den Handel, so dass schon ein grosser Theil der Borsäure von diesen Fundorten stammt.

Man fand schon früher borsauren Kalk, borsauren Natronkalk (Boronatrocalcit) u. s. w.; in jüngster Zeit gelangte ein pulverförmiges Material von da in meine Hände, welches folgende Mischung ergab:

Wasser	18,107
Sand und Thon	15,056
Kieselsäure	0,070
Eisenoxyd und Thonerde	0,840
Kalk	0,727
Chlormagnium = $MgCl^2$	1,109
Chlornatrium	3,763
Chlorkalium	1,310
Schwefelsauren Kalk	32,247
Borsaures Natron = $Na^2 B^2 O^7$	26,611
	99,840.

Der Gehalt an Borsäure selbst beträgt 18,594 Proc.

Die Bibel und die Pharmacie.

Von H. Hendess, Apotheker d. Z. in Leipzig.

Ein wunderliches Kapitel, wird mancher Leser denken, und ein sonderbarer Einfall, die Bibel zu dem Zwecke zu durchstöbern, Alles, was in Bezug auf Pharmacie in derselben vorkommt, zu notiren und zu verarbeiten. Mir hat diese Beschäftigung Vergnügen gemacht, weil sie mich interessirte. So gebe ich denn in Nachstehendem eine in meinen Mussestunden ausgeführte kleine Arbeit, hoffend, dass sie vielleicht doch von Manchem mit einigem Interesse gelesen werden möge.

Der bequemeren Uebersicht wegen habe ich die in Betracht kommenden Gegenstände alphabetisch geordnet und von den vielen bezüglichen Belags-Bibelstellen, die sich bei manchem Artikel auf mehr denn 50 belaufen, der Kürze halber nur immer einige der passendsten angeführt. Da ich wohl mit Recht annehmen darf, dass der Leser nicht Lust haben wird, die einzelnen Bibelverse selbst nachzuschlagen,

so habe ich von den meisten der hier aufgenommenen den Inhalt, dem Zwecke der Arbeit entsprechend excerpirt.

Aloë findet Erwähnung Ps. 45, 9: „deine Kleider sind eitel Aloës“; Spr. Sal. 7, 17 zum Besprengen des Bettes, endlich Joh. 19, 39 von Nicodemus zum Grabe Jesu mitgebracht. Man nimmt gewöhnlich an, dass unter Aloë hier nicht unsere jetzt gebräuchliche Drogue, sondern ein wohlriechendes Holz aus Indien zu verstehen ist, worauf auch schon der Inbegriff des Lieblichen deutet, unter welchem A. hier stets vorkommt.

Ameise. Als Bild des Fleisses: Spr. Sal. 6, 6 — 30, 25.

Apfel. Hohel. Sal. 2, 5 und bildlich daselbst 7, 8.

Apotheke. Sir. 49, 1: „wie ein edel Räuchwerk aus der Apotheke“.

Apotheker. Aus Nehem. 3, 8 ist zu ersehen, dass bei dem Baue Jerusalems Hananja „der Sohn der Apotheker“ sich neben einem Goldschmiede — ein gutes Omen — anbaute, also der erste Apotheker ist, dessen Erwähnung geschieht. Ferner kommt der Name Apotheker vor 1. Kön. 10, 15 — Hohel. Sal. 3, 6: „allerlei Pulver eines Apothekers“; daselbst 5, 13: „wie die wachsenden Gewürzgärtlein der Apotheker“; Sir. 38, 7: „und der Apotheker macht Arzenei daraus“. Aber nicht nur der Apotheker, auch der

Apothekerinnen wird gedacht 1. Sam. 8, 13: „eure Töchter aber wird er nehmen, dass sie Apothekerinnen seien.“

Apothekerkunst. 2. Mos. 30, 25: „und mache ein heil. Salböl nach der Apothekerkunst“; ähnlich von Räuchwerk, Salbe und Specerei: 2. Mos. 30, 35 — 37, 29 und 2. Chron. 16, 14.

Arzenei. Von Baumblättern, die zur Arznei gebraucht werden, ist ohne nähere Angabe des Baumes Hesek. 47, 12 die Rede; Tob. 6, 6. 8 werden Herz, Leber und Galle des Fisches Tobiä als sehr gut zur Arznei von dem Engel empfohlen. Sir. 38, 2: „die Arzenei kommt vom Höchsten; daselbst v. 4: „der Herr lässet die Arzenei aus der Erde wachsen, und das. v. 7. Dann ist von „viel arzeneien“ die Rede Jerem. 46, 11.

Bachweide. 3. Mos. 23, 40 — Hiob 40, 17.

Balsam. Als Handelsartikel: Hesek. 27, 17 — Hos. 12, 2; als Geschenk: 1. Mos. 43, 11; zum Schmücken: Esth. 2, 12; zum Salben: Hesek. 16, 9 — Amos 6, 6 u. s. w. Balsam für das Haupthaar: Ps. 133, 2—141, 5; zum Räucherwerk; 2. Mos. 30, 34. Diese verschiedene Anwendungsweise deutet darauf hin, dass man es hier wahrscheinlich mit verschiedenen aromatischen Naturproducten zu thun hat, die unter dem Collectiv-Namen Balsam vorkommen.

Baumöl wird erwähnt 3. Mos. 24, 2 zum Brennen.

Bdellion oder Bedellion. 1. Mos. 2, 12 theilt sein Vorkommen im Lande Hevila mit neben Gold und Onyx. 4. Mos. 11, 7 ist die Rede von „Man, anzusehen wie Bedellion.“

Biene im Lande Assair Jes. 7, 18 und bildlich 5. Mos. 1, 44.

Blei ist angeführt bildlich: 2. Mos. 15, 10 — Jerem. 6, 29 etc.; als Handelswaare zu Markte gebracht: Hesek. 27, 12; als Kriegsbeute zu läutern durch Glühen und Sprengwasser 4. Mos. 31, 22; als Platte mit eisernem Griffel beschrieben: Hiob 19, 24.

Bocksblut. Ps. 50, 13: „meinest du, dass ich Bocksblut trinken wolle?“

Bohnen: als Speise 2. Sam. 17, 28, und mit Linsen und verschiedenem Getreide vermengt zu Brod gebacken: Hesek. 4, 9.

Brandkorn. Als Landplage erwähnt Amos 4, 9 und Haggai 2, 18.

Butter. Als Speise 5. Mos. 32, 14 — Richt. 5, 25 und Bereitung derselben Spr. Sal. 30, 33.

Cassia kommt vor als Handelsartikel nach Tyrus zu Markte gebracht Hesek. 27, 19; als Bestandtheil des heil. Salböles mit Myrrhe, Cinnamom und Calmus 2. Mos. 30, 24. Welche Drogue mit Cassia gemeint ist, geht nicht näher aus diesen Stellen hervor.

Cinnamom, die gewöhnliche Zimmtrinde, wird mit andern Gewürzen als Parfüm zum Besprengen des Bettes

Spr. Sal. 7, 17 erwähnt und wegen ihres lieblichen Geruches Sir. 24, 20 gerühmt.

Coloquinte. 2. Kön. 4, 39 erzählt, dass Jemand zur Zeit einer Theuerung ins Feld ging, um Kraut zu Gemüse zu suchen, aber wilde Ranken fand, von denen er Coloquinten las, die er zum Gemüse kochte, natürlich aber nicht geniessen konnte.

Coriander-Saamen. 2. Mos. 16, 31 — 4. Mos. 11, 7. In beiden Versen heisst es vom „Man", es sei wie Coriander-Saamen.

Datteln. Als Geschenk mit Mandeln etc. 1. Mos. 43, 11.

Dill. Matth. 23, 23 angegeben, wo den Schriftgelehrten und Pharisäern gedroht wird, die den Dill verzehrten.

Dornbusch und Dornstrauch. Richt. 9, 14 und Ps. 58, 10 u. s. f., worunter jedenfalls der Schwarzdorn verstanden ist.

Dotter. Hiob 6, 6 „wer mag kosten das Weisse um den Dotter".

Ei. 5. Mos. 22, 6 enthält eine Warnung vor dem Zerstören der Vogelnester mit ihren Eiern; Tob. 11, 14 „der Staar ging ihm von den Augen, wie das Häutlein von einem Ei".

Eiche: z. B. 1. Mos. 35, 4. 8 — Richt. 6, 11. 19 und 2. Sam. 18, 9. 10: „grosse dicke Eiche", an welcher Absalom hängen blieb.

Eisen. Ihm begegnen wir in der Bibel sehr häufig, u. A.: Hiob 28, 2: „Eisen bringt man aus der Erde"; Dan. 2, 40: „hart wie Eisen"; 4. Mos. 35, 16: „mit einem Eisen schlagen"; 5. Mos. 27, 5: „Stein, worüber kein Eisen fährt" — also unbehauene — zum Altarbaue; 5. Mos. 33, 25 „Eisen an den Schuhen"; 2. Kön. 6, 5. 6. — Jes. 10, 34 benutzt zum Fällen des Holzes; 2. Chron. 23, 3 „zu Nägeln an den Thüren"; Ps. 105, 18 — 107, 10 als Fessel; 1. Macc. 6, 41 zur Anfertigung von Waffen; Jos. 22, 8 als Kriegsbeute. Nach Hesek. 27, 12 wurde es als Handelswaare von der Stadt Tyrus über See auf seine Märkte geholt, und 2. Chr. 2, 7. 14 ist von einem Eisenarbeiter die Rede.

Eiweiss. Hiob 6, 6.

Erz findet ebenfalls oft Erwähnung z. B. 5. Mos. 8, 9 „ein Land, da du Erz aus dem Berge hauest"; 1. Mos. 4, 22 finden wir als Erzarbeiter den „Tubalkain, den Meister in allerlei Erz und Eisenwerk; dann ist 2. Mos. 31, 4 — 35, 22 — 1. Kön. 7, 14 von Arbeitern in Erz die Rede. Erz wurde verwendet nach 2. Mos. 27, 4 zu Gittern, 3. Mos. 27, 3 zu Geräthen, 2. Mos. 38, 10 zu Säulen. 2. Mos. 38, 20 kommen vor Nägel von Erz, und 2. Mos. 27, 6 Föhrenholz mit Erz überzogen. Nach 2. Mos. 25, 3 diente es auch zum Opfern, und wird 4. Mos. 31, 22 und Jos. 22, 8 als Kriegsbeute angeführt.

Feigen wurden nach 4. Mos. 13, 24 aus dem Lande Canaan geholt, kommen, als Speise benutzt, z. B. vor 4. Mos. 20, 5 — 1. Sam. 30, 12 — Jerem. 24, 2: „sehr gute Feigen, wie die ersten reifen Feigen sind"; Jerem. 29, 17: „wie mit den bösen Feigen, da einem vor ekelt zu essen" u. s. f. Als Handelsartikel finden sie Erwähnung Nehem. 13, 15, und als Emolliens auf verhärtete Drüsen gelegt 2. Kön. 20, 7 und Jes. 38, 11, wo Jesaia anordnet, man solle ihm ein Pflaster von Feigen auf seine Drüsen legen. Bekannt ist ja die noch jetzt gebräuchliche Anwendung in warmer Milch aufgeweichter Feigen bei Zahngeschwüren. Ob gute und böse Feigen zweierlei Arten sind, oder ob unter letzteren nur schadhafte und verdorbene Früchte zu verstehen sind, lässt sich nicht entscheiden.

Fett von Rindern wird, als zu Opfern benutzt, angeführt z. B. 3. Mos. 1, 8 — 1. Kön. 8, 64 u. s. w., ebenso als Speise Jes. 25, 6.

Fett von Widdern und Ziegen wird ebenfalls bei den Vorschriften zu Opfergebräuchen erwähnt, so z. B. 2. Mos. 29, 22 — 3. Mos. 3, 14 etc.

Flachs kommt nur ein Mal vor bei der Erzählung von den ägyptischen Landplagen 2. Mos. 9, 31 „und der Flachs hatte Knoten gewonnen".

Frucht kommt in der Bibel sehr oft vor, z. B. Früchte der Bäume 1. Mos. 1, 11. 12 — 2. Mos. 10, 15 u. s. w. des

Feldes 2. Mos. 23, 16 — 5. Mos. 32, 13 etc. Beide Fruchtgattungen wurden zu Opfern und Zehnten verwendet. Speciell als Speise finden sie beispielsweise Erwähnung 3. Mos. 25, 3. 7 u. s. w.

Galben, Galban. Unter ersterem Namen aufgeführt 2. Mos. 30, 34 als Bestandtheil eines Räucherwerkes, unter letzterem Sir. 24, 21, wo von dem lieblichen Geruche desselben die Rede ist, jedenfalls auch beim Räuchern. Wahrscheinlich ist unser Galbanum darunter zu verstehen, obgleich der Rauch desselben für unsere Geruchsnerven gewiss nichts Liebliches hat.

Galle wird als Inbegriff des Bittern gewöhnlich mit Wermuth zusammen angeführt z. B. 5. Mos. 29, 18 — Amos 6, 12. Die Galle des Fisches wird Tob. 6, 6 als „sehr gut zur Arznei“ empfohlen, und daselbst v. 10 gesagt: „die Galle vom Fische ist gut, die Augen damit zu salben, damit sie einem den Staar vertreibe“. Nach Matth. 27, 34 gab man Jesus Essig mit Galle vermischt zu trinken. Wird heute noch in Verbindung mit Ammon. carb. pyro-oleos. zu Augenwasser und Augensalbe benutzt (Richter und Phöbus).

Gerste findet oft Erwähnung z. B. als Feldfrucht 2. Mos. 9, 31; als Zinsfrucht 2. Chron. 27, 5; als Speise 2. Sam. 17, 28 — Ruth 2, 17; mit andern Getreide-Arten vermischt, zum Brodbacken: Hesek. 4, 9; als Pferdefutter: 1. Kön. 4, 28; zu Opfern benutzt: Hesek. 45, 13 u. s. w.

Gerstenmehl. 4. Mos. 5, 15.

Gewürze finden unter diesem allgemeinen Namen nur als zu Geschenken benutzt Erwähnung 1. Mos. 43, 11 und 1. Kön. 10, 25.

Gold spielt eine grosse Rolle im neuen Testamente, namentlich in der Beschreibung des Tempelbaues in Jerusalem. Wir finden es benutzt zu Bauzierrathen 2. Mos. 28, 5. 6 etc., zu Figuren 2. Mos. 28, 18 etc., zu Geräthen, wie Schüsseln, Kannen, Becher, Leuchter, Löffel u. s. w. 2. Mos. 28, 29 — 4. Mos. 7, 20 etc., zum Ausputzen der Kleider: 2. Mos. 28, 5. 6 u. s. w., zu Ketten und Amtsschilden 2. Mos. 28, 14, zu Schmucksachen, wie Stirnbänder, Ringe, Ohr-

gehänge etc. 2. Mos. 28, 36 u. s. w., zum Opfern 2. Mos. 25, 3 etc.

Als einer besonders werthvollen Art Goldes wird 2. Chron. 3, 6 des Parwaim-Goldes gedacht, welches aus einem, uns unbekannten Lande eingeführt, und seiner besonderen Reinheit wegen, hoch geschätzt wurde.

Granatäpfel wurden, wie 4. Mos. 12, 24 gesagt wird, aus dem Lande Canaan mit Weintrauben und Feigen eingeführt. Aus 4. Mos. 20, 5 und 5. Mos. 8, 8 geht hervor, dass Granatäpfel auch als Speise benutzt wurden. Als Gartengewächs finden sie Erwähnung Hoh. Sal. 4, 13. Die Israeliten scheinen auch aus den Granatäpfeln einen Wein bereitet zu haben, wie Hoh. Sal. 8, 2 ersehen lässt, wo es heisst: „ich wollte dich tränken mit dem Most meiner Granatäpfel“.

Granatbaum. 1. Sam. 14, 2 etc.

Grütze wird 2. Sam. 17, 28 als Speise erwähnt, jedoch erfahren wir nicht, aus welcher Getreideart sie dargestellt worden war.

Hefe vom Weine: Ps. 75, 9 — Jes. 25, 6. Durch die damals gebräuchliche Methode der Bereitung und Aufbewahrung des Weines ist es möglich gewesen, dass sich Hefe mitunter noch in dem eingeschenkten Weine befand.

Honig. Denselben treffen wir in der Bibel sehr oft aufgeführt als gern genossene Speise, z. B. 2. Sam. 17, 29 etc.; Spr. Sal. 25, 27: „wer zu viel Honig isset, das ist nicht gut“. Ausserdem wurde er gern zu Geschenken verwendet: 1. Mos. 43, 11 etc. Wilden Honig soll Johannes der Täufer gegessen haben nach Matth. 3, 4.

Kalk. 5. Mos. 27, 2. Da vom Uebertünchen der Steine mit Kalk die Rede ist, so ist hier Aetzkalk gemeint. Auch müssen die Juden verstanden haben, den Gyps zu sogenanntem Gypskalk zu brennen, da sie auch mit Verfertigung von Ziegeln und Steinen aus Thon und Kalk schon früh bekannt waren, wie 1. Mos. 11, 3 ersehen lässt.

Kalmus, als ein Bestandtheil des heil. Salböles, kommt vor 2. Mos. 30, 23, und wurde, wie Hesek. 27, 19 erzählt wird, aus Javan und Mehusal nach Tyrus zu Markte gebracht.

Kastanienbaum. Buntgeschälte Zweige desselben legte Jacob schlauer Weise in die Tränken der Schafheerden, als er diese mit seinem Schwiegervater theilte 1. Mos. 30, 37.

Kohlen. Joh. 21, 9 zum Braten von Fischen.

Korallen. Nur bildlich gebraucht Kl. Jerem. 4, 7 „röthlicher als Korallen.“

Kreide. Spr. Sal. 25, 20 „wer einem bösen Herzen Lieder singet, das ist wie Essig auf die Kreide“.

Kümmel. Jes. 28, 25 handelt vom Säen desselben, und v. 27 sagt, dass man beim Ausdreschen desselben nicht das Wagenrad über ihn gehen lasse, sondern ihn mit Stecken ausschlage.

Kupfer findet in der Bibel nur ein Mal Erwähnung Sir. 50, 3, wo der Hohepriester Simon einen verfallenen Brunnen mit Kupfer einfasst.

Lauge. Jerem. 2, 22 ist vom Waschen des Körpers mit Lauge die Rede.

Lilie. Der Wohlgeruch derselben wird gepriesen Hoh. Sal. 7, 3 und Sir. 39, 18, und daselbst 50, 8 heisst es: „leuchten wie die Lilien am Wasser“. Dass damit unser Lil. candidum gemeint, ist wohl zweifellos.

Lorbeerbaum. „Grünen wie ein Lorbeerbaum“ Ps. 37, 35.

Maiblume. Weish. Sal. 2, 7: „lasset uns die Maiblumen nicht versäumen“.

Mandeln wurden mit zu den besten Früchten des Landes gerechnet 1. Mos. 43, 11, und nach 4. Mos. 17, 8 fand Moses den Stecken Aarons Mandeln tragen; auch standen Mandeln am Wasser Chebar: Hesek. 3, 15.

Manna war den Kindern Israels vor ihrer Reise nach dem gelobten Lande unbekannt. Sie nannten sie Man, unter welchem Namen sie auch stets in der Bibel vorkommt. Das Man lag nach 2. Mos. 16, 15 etc. am Morgen wie Reif auf der Erde, und wurde Morgens gesammelt; es war „rund und klein“. Auf Anordnung Mosis durfte nur der Bedarf für einen Tag von Jedem aufgelesen werden, da es am andern Tage „übelriechend und voller Würmer“ geworden war.

2. Mos. 16, 36 wird gesagt, es sei gestaltet, wie Coriandersaamen, weiss, und schmecke wie Semmel und Honig. Im Widerspruche damit war es nach 4. Mos. 11, 6 etc. anzusehen wie Bedellion — also gelb —, hatte einen Geschmack wie Oelkuchen, wurde bei der Zubereitung in Mörsern zerrieben, mit Wasser gekocht, und zu einem Aschenkuchen gemacht.

Da der Orient das Vaterland der verschiedenen Manna-Eschen ist, und sie dort wild wachsen, während sie in Sicilien und Calabrien cultivirt werden, so ist unter dem Man der Bibel wohl die Manna zu verstehen, obwohl dieser Annahme wieder die, allerdings gelinde, purgirende Wirkung derselben widerstreitet. Auf jener langen Reise mögen die Juden an Obstructionen wohl schwerlich gelitten haben, sicherlich aber von vieler Magensäure geplagt worden sein.

Mark aus Thierknochen. Jes. 25, 6: „ein fettes Mahl von Mark“. Hiob 21, 24 wird von „mit Mark gemästeten Gebeinen“ gesprochen.

Mastix lieferte Judaea nach Tyrus auf den Markt Hesek. 27, 17.

Maulbeeren. Amos sagt 7, 14: „ich bin ein Kuhhirte, der Maulbeeren aufliefert“.

Maulbeersaft. König Antiochus liess die Elephanten vor der Schlacht mit rothem Weine und Maulbeersaft bespritzen, um sie zum Zorne zu reizen 1. Macc. 6, 34.

Minze wurde nach Luc. 11, 42 verzehntet, was auf einen grösseren Anbau derselben schliessen lässt.

Mörser. Spr. Sal. 27, 2: „Mörser mit Stempel“.

Myrrhe muss früher ein werthvoller Artikel gewesen sein, da sie stets nur bei feierlichen und wichtigen Gelegenheiten erwähnt wird, z. B. als Geschenk 1. Mos. 43, 11 etc.; auch brachte Nicodemus zum Grabe Jesu „Myrrhen und Aloën“ unter einander: Joh. 19, 39. Sie war ein wichtiger Bestandtheil des heil. Salböles „dazu die edelste Myrrhen“ verwandt wurde: 2. Mos. 30, 23 etc. Man benutzte sie mit andern gewürzhaften Droguen als Parfüm zum Besprengen des Bettes: Spr. Sal. 7, 17; zu Räucherspecies mit Weih-

rauch u. s. w.: Hoh. Sal. 3, 6 u. s. f.; „Myrrhen in Wein" gab man Jesus vor seiner Kreuzigung zu trinken: Marc. 15, 23.

Nesseln. Hiob 30, 4 etc.

Oel findet sehr oft Erwähnung als zu verschiedenen Zwecken gebraucht z. B. als Zusatz zu Speisen: 2. Mos. 29, 2 etc.; zu Opfern: 3. Mos. 2, 15. 16 u. s. w.; zum Brennen: 4. Mos. 4, 16 u. s. f.; „heil. Oel zum Salben der Hohenpriester" 4. Mos. 35, 25; „frisches Oel" zum Salben Ps. 92, 11; zum Salben des Hauptes: Ps. 23, 5 etc. Auch bildete das Oel einen wichtigen Handelsartikel, der nach Hesek. 27, 17 von den Juden nach Tyrus zum Verkaufe gebracht wurde. Dass Oel auch als Heilmittel angewendet wurde, zeigt Marc. 6, 13, wo es von den Jüngern Jesu heisst: „und salbeten viele Sieche mit Oel, und machten sie gesund".

Welche Art Oeles speciell gemeint, ist nur an einigen Stellen bestimmt gesagt: z. B. 2. Mos. 20, 7: „das allerreinste, lautere Oel von Oelbäumen gestossen, das man allezeit oben in die Lampe thue", und 2. Mos. 30, 24 wonach „das Oel vom Oelbaum" zur Bereitung des heil. Salböles benutzt wird. Ueberhaupt wird wohl sämmtliches, in der Bibel erwähnte, Oel das Baumöl in verschiedenen Graden der Reinheit gewesen sein.

Oelkuchen. Als Bestandtheil eines Brandopfers angeführt: 2. Mos. 29, 23.

Palmbaum. 2. Mos. 15, 27 — Joël 1, 12 etc. angeführt, es ist jedoch nicht ersichtlich, welche Art von Palme.

Pappelbaum. Stäbe, aus Zweigen desselben geschnitzt, kommen vor 1. Mos. 30, 37.

Pech. Nach 1. Mos. 6, 14 sollte Noah die Kammern seiner Arche „mit Pech verpichen, inwendig und auswendig". Das Schilfkästchen, in welchem Moses am Rande des Teiches ausgesetzt wurde, war „mit Thon und Pech verklebt": 2. Mos. 2, 3. Pech benutzte man auch zum Auspichen der ledernen Weinschläuche: Judith 10, 6.

Pflaster. „Denn es heilete sie weder Kraut noch Pflaster" Weish. Sal. 16, 12.

Raute wurde, gleich der Minze, verzehntet, muss demnach wohl häufiger gebaut worden sein: Luc. 11, 42.

Reben. 1. Mos. 40, 10 — 49, 11.

Röthelstein wird bei den Arbeiten des Zimmermannes erwähnt, „der das Holz damit zeichnet“: Jes. 44, 13.

Roggen kommt nur ein Mal in der Bibel vor, als nicht vom Hagel der ägyptischen Landplagen zerschlagen, „weil er ein späteres Getreide ist“.

Rose findet wenig Erwähnung, grösstentheils bildlich angewandt. Kränze davon werden angeführt Weish. Sal. 2, 8: „lasset uns Kränze tragen von jungen Rosen“.

Rosinen werden nur als zum Essen benutzt, stets mit Feigen zugleich, und gewöhnlich nach der Stückzahl angeführt z. B. 1. Sam. 30, 12 — 2. Sam. 16, 1 etc.

Russ aus dem Ofen sprengt Moses in 2. Mos. 9, 8. 10 gen Himmel.

Safran wird nur ein Mal erwähnt, und zwar Hoh. Sal. 4, 14 in Gesellschaft mit andern Gewürzen.

Salbe spielt in der Bibel eine grosse Rolle, jedoch mehr zum Parfümiren, denn zu Heilzwecken, und wird darunter immer eine wohlriechende Salbe verstanden, die meistens als etwas Kostbares betrachtet wird. Bezaleel „machte die heil. Salbe von reiner Spezerei“: 2. Mos. 37, 29. Die Wohnung in der Stiftshütte, und Alles, was darin war, sollte damit gesalbt werden: 2. Mos. 49, 9. „Wie man eine Salbe menget“ kommt Hiob 41, 22 vor. Als Pomade ins Haar findet Salbe häufige Erwähnung z. B. Pr. Sal. 9, 8: „lass deinem Haupte Salbe nicht mangeln“. Da die Kinder Israels, wie alle Orientalen, die Wohlgerüche ungemein liebten, so fanden wohlriechende Salben stets eine sehr mannigfache Anwendung, so auch zum Parfümiren der Füsse nach dem Waschen und Baden. Als Heilmittel kommt Salbe beispielsweise vor Jerem. 45, 11: „gehe hinauf gen Gilead, und hole Salbe“, und daselbst 51, 8 heisst es: „nehmt auch Salbe zu ihren Wunden, ob sie vielleicht möchten heil werden“.

Salz. Dieses Wort kommt in der Bibel in zweierlei Bedeutung vor, theils als Kochsalz an Speisen u. s. w. theils als

Judenpech. In ersterer Bedeutung wird Salz öfters erwähnt auch bei Speisopfern, die mit demselben bestreut werden sollen. Nach der Erstürmung Sichems lässt Abi-Melech auf die demolirte Stadt Salz säen: Richt. 9, 45, und Elisa streute Salz in einen Brunnen Jerichos, um das schlechte Wasser desselben zu verbessern, wie man ja heute noch die weniger gebrauchten Brunnen von Zeit zu Zeit aussalzt, nachdem sie möglichst ausgepumpt sind.

3. Mos. 2, 13 wird angeordnet, dass in alle Opfer Salz zu thun. Die Theologen nehmen an, dass hierunter Asphalt (oder Judenpech) verstanden werde, der aus dem todten oder Salzmeere gewonnen wurde, auf dessen Oberfläche schwimmen der noch heute vorkommt. Bei den Opfern wurde Asphalt gebraucht, um das Feuer zu unterhalten, und beim Verbrennen des Fleisches einen guten Geruch zu machen. Ebenso ist Asphalt gemeint, wenn es 5. Mos. 29, 23 heisst: „dass er ihr Land mit Schwefel und Salz verbrannt hat“. So ist es auch den meisten Theologen wahrscheinlicher, dass Madame Lot, 1. Mos. 19, 26, nicht zur eigentlichen Säule von Salz geworden, vielmehr zurückgegangen und in den Brand von Asphalt u. s. w. gerathen sei. Es ist ja geologisch zur Evidenz nachgewiesen worden, dass das todte Meer durch das Versinken des Thales Siddim (Sodom und Gomorra) ein Erdfall im Grossen entstanden ist.

S a a m e. 3. Mos. 27, 30 etc.; zum Aussäen z. B. 1. Mos. 47, 19. 23 u. s. w.

S a n d kommt fast nur im bildlichen Sinne vor: „wie Sand am Meer“ z. B. 1. Mos. 41, 49 von Getreide, 1. Sam. 13, 5 vom Kriegsvolke gesagt u. s. w. Nur ein Mal ist von Sand im wirklichen Sinne die Rede und zwar 2. Mos. 2, 12, wo Moses den von ihm erschlagenen Aegypter im Sande verscharrt.

S c h m e e r finden wir nur ein Mal angeführt Ps. 190, 17; auch

S c h ö p s wird nur einmal unter diesem Namen erwähnt 3. Mos. 3, 6.

Schwefel. Hiob 18, 15: „über seine Hütte wird Schwefel gestreuet werden“. An den übrigen Stellen wird Schwefel ebenfalls nur als Vernichtungsmittel genannt mit Feuer, Pech u. s. w. vom Himmel herabregnend, so 1. Mos. 19, 24 (Sodom und Gomorra), Ps. 11, 6 etc.

Schwein finden wir selbstverständlich wenig erwähnt, weil es für die Kinder Israels ein noli me tangere ist. 3. Mos. 11, 17 und 5. Mos. 14, 8 wird es für unrein erklärt, und der Genuss seines Fleisches verboten, da es „zwar die Klauen spaltet, aber nicht wiederkäuet“. Sau kommt vor Matth. 7, 6, und „wilde Säue“ Ps. 80, 14.

Seife wird als Reinigungsmittel des Körpers Jerem. 2, 22 und Hist. v. d. Sus. 17 und der Wäsche Mal. 3, 2 angegeben.

Semmel. Als Speise mit Honig: 2. Mos. 16, 31 etc.; zum Gedenkopfer: Sir. 38, 5 etc.

Senfkorn. „Glauben haben, wie ein Senfkorn“: Matth. 17, 20 u. s. f. Ebenso bildlich Matth. 13, 30 und Marc. 4, 31 etc., wo es als der kleinste unter den Saamen bezeichnet wird, „und dennoch, wenn es wächst, der grösste unter dem Kohl ist, ein Baum, unter dessen Zweigen die Vögel wohnen“. Demnach ist wohl etwas anderes, als Sem. Sinapis unter Senfkorn zu verstehen, da die Senfpflanze eine solche Grösse nicht erreicht.

Silber kommt nächst dem Golde von den Metallen am häufigsten in der Bibel vor, besonders bei der Beschreibung der Einrichtung des Tempels in Jerusalem. „Durchläutertes Silber“ wird öfter erwähnt z. B. Ps. 12, 7: „lauter, wie durchläutert Silber in irdenen Tiegel bewähret sieben Mal“. Es wurde bei Käufen statt des Goldes als Zahlungsmittel benutzt, und fast stets nach Gewicht berechnet, so 2. Sam. 24, 24 — 1. Kön. 21, 2 etc., findet öfter Erwähnung als Kriegsbeute z. B. Jos. 22, 8 u. s. w., als Geschenk: 1. Kön. 15, 8 — 2. Kön. 16, 8 etc.; als Handelswaare nach Tyrus zu Schiffe auf den Markt gebracht: Hesek. 27, 12. Es wurde vielfach angewandt zur Verfertigung von Gefässen, Geräthen, Tischen, Leuchtern, Lampen, Bildern und Bauzierrathen z. B.

2. Mos. 38, 17 — 1. Chron. 29, 15. 16 u. s. f. Huram Abif verstand nach 2. Chron. 2, 14 etc.: „zu arbeiten an Silber“. Seines Vorkommens in Spanien geschieht ebenfalls Erwähnung 1. Marc. 8, 3, wo es heisst: Judas hörte, dass die Römer sehr mächtig seien „und welche grosse Kriege sie in Hispania geführet hatten, und die Bergwerke erobert, da man Gold und Silber gräbt“. Baruch 6, 9 heisst es: „und die Pfaffen stehlen Gold und Silber von den Götzen“ u. s. w.

In welcher grossen Menge das Silber schon damals vorhanden gewesen sein muss, geht aus verschiedenen Bibelstellen z. B. 1. Kön. 10, 21 hervor, wo von Salomo's grossem Reichthum an Gold, Silber und dergl. erzählt wird; es heisst daselbst: „des Silbers achtete man zu den Zeiten Salomo's nicht“, und v. 27: „Salomo machte, dass in Jerusalem des Silbers so viel war, als wie die Steine“.

Spezerei. Ihrer wird stets als etwas Kostbarem gedacht, gleichzeitig mit Gold, Silber und Edelsteinen z. B. 1. Kön. 10, 2, wo die Königin von Arabien kam „gen Jerusalem mit Kameelen, die Spezerei trugen, und viel Gold und Edelgestein“. Mit Spezereien schmückten sich die Frauen, wie Esth. 2, 12 sagt, wo von den Jungfrauen geredet wird, die nach einander dem Könige Ahasveros zugeführt wurden, nachdem sie „6 Monden sich mit guter Spezerei geschmücket hatten“. „Allerlei köstliche Spezerei“ wurde von den Kaufleuten aus Saba und Raema nach Tyrus gebracht: Hesek. 27, 22. Eine ausgedehnte Verwendung erfuhr die Spezerei bei den Begräbnissen der Juden. So wurde der todte Assa auf sein Lager gelegt, „welches man gefüllet hatte mit guter Spezerei“: 2. Chron. 16, 14. Ebenso wurde der Leichnam Jesu in leinene Tücher mit Spezerei gebunden „wie die Juden pflegen zu begraben“: Joh. 19, 42. Ausserdem kommt Spezerei vor speciell zur Bereitung von Räucherwerk z. B. 2. Mos. 35, 8: „Räucherwerk von reiner Spezerei“. Auch Spezerei zur Salbe wird erwähnt z. B. 2. Mos. 25, 6 — 35, 8. Maria Magdalena kaufte Spezerei, um den Leichnam Jesu damit zu salben: Marc. 16, 1. Ueber die Bestandtheile der Spezerei zum heil. Salböle giebt 2. Mos. 30, 23 genauen Aufschluss.

Sie bestand aus 500 Thln. der edelsten Myrrhe, 250 Thln. Zimmt und ebensoviel Kalmus und 500 Thln. Cassia.

Aus dem Allen geht zur Genüge hervor, dass lauter Gewürze und andere wohlriechende und starkriechende Ingredienzen zu der sogenannten Spezerei verwendet wurden, und, da in jener Zeit die ätherischen Oele noch unbekannt waren, konnten die vegetabilischen Aromatica ja nur in Substanz in Gebrauch genommen werden.

Storax findet sich in der Bibel nur ein Mal vor unter dem Namen Stacten: 2. Mos. 30, 34, wo es heisst: „nimm zu dir Spezerei, Balsam, Stacten, gelben und reinen Weihrauch, eines so viel, als des andern, und mache Räucherwerk daraus“.

Tanne, Tannenbaum und Tannenholz. Erstere werden oft genannt beim Baue des Tempels zu Jerusalem z. B. 1. Kön. 9, 11, welcher Vers erzählt, dass König Hiram zu Tyrus Tannenbäume zum Tempelbaue an Salomo lieferte. Aus Tannenholz war die Arche Noah's erbaut: 1. Mos. 6, 14, auch wurde es zur Verfertigung von Streichinstrumenten benutzt, so 2. Sam. 6, 5: „es spielete David und das ganze Haus Israel vor dem Herrn her mit allerlei Saitenspiel von Tannenholz“.

Thon. Aus ihm formten die Kinder Israels Bilder z. B. Dan. 2, 34; Ziegeln und Thonwaaren z. B. beim Thurmbau zu Babel: 1. Mos. 11, 3 „lasset uns Ziegeln streichen und brennen, und nahmen Thon und Kalk.“ 2. Mos. 1, 14 wird von den Drangsalen der Juden in Aegyten erzählt: „und machten ihnen ihr Leben sauer mit schwerer Arbeit in Thon und Ziegeln“.

Tiegel, irdene wurden zum Schmelzen der Metalle benutzt, wie Ps. 12, 17 und Spr. Sal. 27, 21 lehren.

Tinte kommt nur ein Mal vor. Jerem. 36, 18, wo es heisst: „und ich schrieb die Rede mit Tinte ins Buch.“ Von den

Träbern, welche der verlorene Sohn nach Luc. 15, 16 mit den Schweinen gegessen haben soll, wird angenommen, dass es die Frucht von Ceratonia Siliqua, also unser

sogenanntes Johannisbrod, gewesen sei, welches auch jetzt noch in seinem Vaterlande mit als Viehfutter verwendet wird.

Wachholder. Dieser Strauch findet bei der Flucht Elia's: 1. Kön. 19, 4. 5 Erwähnung, wo erzählt wird, dass der Prophet sich in einer Wüste unter einen Wachholder legte, und schlief. Der leichten Brennbarkeit desselben wird in Ps. 120, 4 gedacht: „wie Feuer in Wachholder". Als einer elenden Speise, die nur in grösster Noth genossen wurde, ist, mit Nesseln zugleich, die Wachholderwurzel Hiob 30, 4 angeführt.

Wachs kommt nur im bildlichen Sinne genommen vor, so Ps. 22, 15: „ein Herz wie geschmolzen Wachs". An mehreren anderen Stellen ist von der leichten Schmelzbarkeit desselben die Rede z. B. Micha 1, 4 etc.

Weihrauch fand eine grosse Verwendung zum Räuchern in Verbindung mit andern, dazu geeigneten Substanzen; auch zu Opfern, so 5. Mos. 29, 18 — 1. Chr. 10, 29 u. s. w. Sein Geruch wird als lieblich gepriesen Sir. 24, 21: „lieblichen Geruch von sich geben, wie Weihrauch im Tempel", und als süss Sir. 39, 18: „süssen Geruch von sich geben, wie Weihrauch". Auch als Geschenk wurde er oft dargebracht, so Matth. 2, 11, als die Waisen aus dem Morgenlande an der Krippe Jesu auch Weihrauch mit als Geschenk niederlegten. Jerem. 6, 20 lehrt uns, dass der Weihrauch „aus dem Reiche Arabien" nach Palästina eingeführt wurde. Einmal nur wird auch des

Weihrauchbaumes gedacht Sir. 50, 8, indem es heisst: „leuchten, wie der Weihrauchbaum im Lenze". Ich glaube, dass die Haupt-Mutterpflanze des Weihrauchs, Boswellia serrata Colebr. darunter hier nicht zu verstehen ist, weil dieser Baum nur in Ostindien heimisch ist. Als wahrscheinlicher nehme ich an, dass wir es hier mit zwei anderen Mutterpflanzen des Olibanums, nämlich mit Juniperus lycia L. und Juniperus thurifera L. zu thun haben, welche Bäume Kleinasiens sind, besonders aber auf dem Libanon häufig vorkommen; hiervon auch wohl der Name: von Oleum und Libanon.

Wein wird in der Bibel sehr oft erwähnt, was auch wohl nicht anders zu erwarten, da der Weinstock aus Asien in Europa eingeführt worden ist. Hesek. 27, 18 wird erzählt, dass Damascus allerlei Waaren gegen starken Wein in Tyrus eintauschte. Auch eines Weines vom Libanon wird Hosia 14, 8 gedacht. Häufig ist die Rede von Rothwein z. B. 1. Mos. 49, 12: „seine Augen sind röthlicher, denn Wein“, und Sir. 23, 31: „siehe den Wein nicht an, dass er so roth ist“. Traubenblut: 5. Mos. 32, 14 und auch Weinbeer-Blut kommt vor 1. Mos. 49, 11, aus welchem Verse hervorgeht, dass Weisswein ebenfalls bekannt war, denn es heisst daselbst: „er wird sein Kleid in Wein waschen, und seinen Mantel in Weinbeerblut“. Süssen Weines wird unter Anderen erwähnt Jes. 49, 26. Als Gefässe zum Aufbewahren des Weines finden wir beispielsweise benutzt: Legel: 2. Sam. 16, 1 etc., Kannen Hosea 3, 1, ausgepichte Lederschläuche Jud. 10, 6, Eimer: Bel zu Babel. Ausser zum Trinken finden wir den Wein benutzt zu Opfern z. B. 2. Mos. 29, 40 — 5. Mos. 32, 38 etc., wo er hernach von den Priestern getrunken wurde, und mit Oel zum Verbinden der Wunden, wie uns die Erzählung vom barmherzigen Samariter lehrt.

Weinbeeren. 4. Mos. 6, 3 wird von frischen und dürren Weinbeeren geredet, und von

Weinbeer-Hülsen 4. Mos. 6, 4.

Weinessig findet sich nur ein Mal erwähnt 4. Mos. 6, 3, wo angeordnet wird, dass man sich während der Dauer eines Gelübdes „des Weinessigs oder starken Getränkes Essig“ zu enthalten habe.

Weinreben kommen öfter vor z. B.: „edle Reben“ 1. Mos. 49, 11 — Jes. 16, 8 u. s. f.

Selbstverständlich ist auch des

Weinstockes sehr oft gedacht worden, u. A. wird 4. Mos. 20, 5 gesagt, dass in Aegypten keine Weinstöcke vorhanden seien, und Jes. 16, 8 ist vom Weinstocke zu Sibma die Rede.

Weintrauben finden ebenfalls öftere Erwähnung. So ist aus 3. Mos. 25, 5 zu ersehen, dass im gelobten Lande

Weintrauben auch wild gewachsen sind, denn es heisst daselbst: „die Trauben, die ohne deine Arbeit wachsen, sollst du nicht lesen". Eine Rebe mit einer grossen Weintraube wird von den nach Canaan gesandten Kundschaftern von zwei Männern an einem Stocke getragen von dort zurückgebracht: 4. Mos. 13, 24.

Wermuth. Ihm begegnen wir nur an Stellen, wo von grosser Bitterkeit gesagt werden soll, meistentheils gleichzeitig mit Galle; so beispielsweise — Spr. Sal. 5, 4: „bitter wie Wermuth", und Kl. Jerem. 3, 15: „mit Bitterkeit getränket, und mit Wermuth gesättiget".

Zimmtrinde wird unter diesem Namen erwähnt: Jerem. 6, 20, wo von „guter Zimmtrinde" gesprochen wird, „die aus fernen Landen kommt". Auch der

Zwiebel begegnen wir in der Bibel, jedoch nur ein Mal 4. Mos. 11, 5 als Speise. Auffallend muss es jedenfalls erscheinen, dass ihrer nicht öfter Erwähnung geschieht, da die Juden Zwiebeln und Knoblauch noch jetzt an ihren Speisen gern geniessen.

Zinn finden wir öfter mit anderen Metallen gleichzeitig angeführt, so z. B. Hesek. 27, 12, aus welcher Stelle zu ersehen, dass Tyrus mit seinen Schiffen auch Zinn auf seinen Markt gebracht hat.

Ueber Eisenalbuminat.

Von Dr. E. Holdermann, Apotheker im akad. Krankenhause in Heidelberg.

Das vielseitige Interesse, welches mehrere unter dem Namen Eisenalbuminat bezeichnete Eisenpräparate seit der Veröffentlichung von Dr. Friese [1] in pharmaceutischen und medicinischen Kreisen für sich in Anspruch genommen hat,

---

1) Berl. klin. Wochenschrift No. 29 und 30 vom 16. und 23. Juli 1877 über Ferrum albuminatum solutum.

hat mir zu der im Nachfolgenden zu beschreibenden Untersuchung Veranlassung gegeben.

Es sind seit jener Zeit, besonders nachdem Herr Apotheker Döll aus Carlsruhe in No. 10 der Pharm. Zeitung dieses Jahres den Anfang dazu gemacht hatte, von verschiedenen Seiten Mittheilungen über den besagten Gegenstand zur Veröffentlichung gekommen.

Sie gipfeln fast alle in Vorschlägen zu einer rationelleren Darstellung der Eisenalbuminatpräparate, die Frage über den Chemismus der Einwirkung von Hühnereiweiss auf Eisenoxydsalzlösungen und über die muthmaassliche Zusammensetzung des dabei erhaltenen Productes wird nur kurz berührt und man begegnet Meinungsäusserungen, die sich zum Theile direct entgegenstehen.

Da jedoch die Beantwortung dieser Fragen nach meiner Ansicht die unumgängliche Vorbedingung für ein richtiges Urtheil in der Albuminatfrage ist, so habe ich mich zu einer Reihe von Versuchen entschlossen, die mir über das Wesen der Eisenalbuminate in chemischem Sinne und über den Chemismus der Wechselwirkung zwischen Eiweiss und Eisenoxydsalzlösungen Aufschluss geben sollten.

Ich bin an die Frage herangetreten, nicht etwa um die Zahl der bisher erschienenen Vorschläge zur Verbesserung der Vorschrift für die Herstellung eines rationellen Präparates zu vermehren, die zu beschreibenden Versuche wurden von mir lediglich vom chemischen Standpunkte aus unternommen, um Material für die Beurtheilung dieses durchaus noch nicht genügend erklärten chemischen Vorganges zu gewinnen.

Es liegt mir auch ferne, über den eventuellen therapeutischen Werth oder über den relativen Werth verschiedener Eisenalbuminatpräparate eine Ansicht zu äussern, indem ich mir, speciell betreffs der therapeutischen Wirksamkeit, durchaus keine Competenz anmaassen möchte.

Was zunächst das Wort Albuminat anbelangt, so erwartet man in demselben unwillkürlich den Ausdruck für eine chemische Verbindung von bestimmter oder doch, wenn die Identitätseigenschaften des gedachten Körpers in so weit fixirt

sind, dass er in chemischem Sinne isolirt erhalten werden kann, bestimmbarer constanter Zusammensetzung. Dr. Hofmann bediente sich schon zur Bezeichnung seines allerdings keine fertige chemische Verbindung, sondern nur die Bedingungen zur Bildung einer solchen enthaltenden Eiseneiweisspräparates des Wortes „Albuminat“ nicht ohne Vorbehalt. Ein Blick auf die Verschiedenheit der nach den verschiedenen Vorschriften angegebenen relativen Mengen von Eiweiss und Eisensalz, die bei der Darstellung von Eisenalbuminat zur Verwendung gelangen sollen, genügt zu der Ueberzeugung, dass man weder über das Wesen der dabei auftretenden Erscheinung noch über das dieser Metallalbuminverbindung überhaupt hinreichend unterrichtet ist.

Die in der Pharm. Zeitung wiedergegebenen Ansichten verschiedener Autoren weichen im Principe bedeutend von einander ab.

Doell erklärt zuerst den Vorgang der Einwirkung von Eiweiss auf Eisenoxydsalz für einen Additionsprocess und das dabei entstehende Product für das Product einer Addition der beiden Componenten und er hält aus diesem Grunde ein Auswaschen für überflüssig.

Im Gegensatze hierzu neigt sich Schlikum zu der Ansicht, man habe es bei dem genannten Experiment mit einem Falle von gewöhnlicher Wahlverwandtschaft zu thun, in der Weise, dass sich Eisenchlorid + Alkalialbuminat in Eisenoxydalbuminat + Alkalichlorid unter gleichzeitiger Abscheidung von freier Chlorwasserstoffsäure, die saure Reaction der Flüssigkeit bedinge, umsetzt.

Dr. Hofmann endlich bezweifelt die Wahrscheinlichkeit auch dieser Erklärung, indem er die Möglichkeit des Bestehens von freier Chlorwasserstoffsäure inmitten jener Flüssigkeit für nicht gegeben hält. Nach dem Dafürhalten dieses Autors bildet sich beim Zusammenkommen des alkalisch reagirenden Hühnereiweisses mit der saueren Eisenoxydsalzlösung ein basisches Eisenoxydsalz, das Albumin in seinen Atomcomplex aufgenommen hat und das sich in annähernd neutralen Flüssigkeiten ausscheidet, aber in alkalischen und

in sauren Flüssigkeiten leicht löslich ist. Er macht, wohl mit Recht, darauf aufmerksam, dass man in der Lösung eigentlich nicht mehr von Eisenalbuminat sprechen könne, da man bekanntlich nicht in der Lage ist, über den chemischen Gleichgewichts-Zustand, in dem sich die einzelnen Körper in einer so complicirten Lösung befinden, eine concrete Behauptung aufstellen zu können.

Die Ansichten von Schlikum und Dr. Hofmann sind principiell darin unterschieden, dass sich nach der ersteren die Säure des angewandten Eisenoxydsalzes an der Bildung des Niederschlages nicht betheiligt, was für den Fall der Richtigkeit der 2. Behauptung eintritt.

Man sollte glauben, dass man diese Frage durch eine einfache chemische Analyse leicht entscheiden könne, allein schon hier tritt uns die Unsicherheit in der chemischen Isolirung der zu untersuchenden Verbindungen hindernd in den Weg. Diese Unsicherheit wird bedingt durch die gleichzeitig mit der Bildung des Eisenalbuminates stattfindende Bildung von Verbindungen der Säure des Eisensalzes mit Albumin, sodann vielleicht dadurch, dass der anfangs entstehende Eiseneiweissniederschlag einer secundären Veränderung durch das Wasser unterworfen ist.

Ferner wirkt auf die Beobachtung auch der Umstand sehr störend ein, dass eine Lösung von Hühnereiweiss, oder gar dieses im rohen Zustande ein Körper ist, der an und für sich sehr complicirt zusammengesetzt ist und neben dem für uns nur in Betracht kommenden Eiweisskörper noch eine ganze Musterkarte von Beimengungen enthält, die zum Theil in die daraus dargestellten Präparate mit übergehen.

Ein Versuch, in der älteren Literatur bestimmte Anhaltspunkte über das Wesen der Eiseneiweissverbindungen zu finden, ergiebt kein vollkommen zufriedenstellendes Resultat.

In dem Lehrbuche der physiologischen Chemie von Lehmann fand ich die erste hierauf bezügliche Notiz. Es ist in demselben auf Seite 340 des ersten Bandes gesagt, dass die meisten Metallsalze mit dem Albumin Niederschläge geben, denen bald Verbindungen von basischem Salz mit Albumin,

bald ein Gemenge zweier Verbindungen, nämlich eine der Säure mit Albumin und eine der Basis mit Albumin zu Grunde liege, wobei das Albumin in den meisten Fällen in den unlöslichen Zustand übergehe.

Bezüglich des Verhaltens der Alkalialbuminate zu den Metallsalzen sagt derselbe Autor Seite 342, dass dasselbe mit kleinen Abänderungen mit dem des reinen Albumins übereinstimme; nur bringe die Menge des zugesetzten Metallsalzes oft Abänderungen, insofern das neu gebildete Albuminat bald im Ueberschuss des Metallsalzes löslich, bald darin unlöslich sei. Die meisten dieser Verbindungen seien in Alkalien löslich.

Wenn nun auch aus dem so eben angezogenen noch kein bestimmter Schluss auf die Zusammensetzung des Eiseneiweissniederschlages gezogen werden kann, so ersehen wir doch speciell aus der 2. Bemerkung, dass die respectiven Aciditäts- oder Alkalinitätsverhältnisse der beiden Agentien für die Entstehung oder Nichtentstehung eines Niederschlages, sowie wahrscheinlich auch auf dessen Zusammensetzung von wesentlichem Einfluss zu sein versprechen.

Bevor ich nun zu der eigentlichen Beschreibung meiner Versuche und an eine Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate übergehe, wird es gut sein, wenn ich über die Herstellung meiner Versuchsobjecte und über die Methode, die ich meinen Versuchen zu Grunde gelegt habe, Rechenschaft gebe. Ferner will ich es versuchen, die Fragen, die ich mir gestellt habe, etwas genauer zu präcisiren. Sie lauten dann etwa so:

1) Unter welchen Bedingungen findet beim Zusammenkommen von Eiweisslösungen mit Eisenoxydsalzlösungen die Bildung eines Niederschlages statt und in welcher Weise wirken Verschiedenheiten der relativen Aciditätsverhältnisse auf die Erscheinung ein?

2) Liegt dieser Erscheinung die Entstehung einer unlöslichen chemischen Verbindung von ganz constanter Zusammensetzung zu Grunde und ist es eventuell möglich, diese Verbindung in chemischem Sinne zu isoliren?

3) Welchen Einfluss übt die chemische Natur der Säure des Eisensalzes auf die Zusammensetzung, in erster Linie den Eisengehalt des Metallalbuminatniederschlages aus und was für eine Beziehung besteht zwischen der Asche und dem Eisengehalt verschiedenartiger Producte?

Ich habe eine Reihe von Eiseneiweissniederschlägen dargestellt, worüber ich weiter unter das Nähere angeben werde, ich habe dieselben theils ungereinigt bei 40° C. getrocknet, theils auf eine conforme Weise mit destillirtem Wasser zu isoliren versucht und ebenfalls bei 40° C. getrocknet. Durch die vergleichende partielle quantitativ chemische Analyse dieser Präparate hoffte ich der Lösung der oben gestellten Frage näher zu kommen. Die partielle Analyse beschränkte sich vorläufig auf die Ermittlung des Aschengehaltes und des Gehaltes an Eisen, das dann noch in Eisenoxyd umgerechnet wurde.

Bei der Darstellung der Versuchsobjecte folgte ich zuerst der Schlikum'schen Vorschrift, ich mischte eine gewogene Menge frischen Hühnereiweisses mit $^1/_{30}$ seines Gewichtes Liquor ferri sesquichlor. auf das sorgfältigste und trocknete die erhaltene zähe Masse auf Glasplatten gestrichen bei 40° C. aus.

Der absolute Eisengehalt des hierbei gebliebenen Pulvers ergiebt sich natürlich durch einfache Berechnung des in den angewandten Liquor enthaltenen Eisens auf die Ausbeute. Hiermit ist jedoch noch kein Anhaltspunkt gegeben, in welcher Form das Metall in dem Pulver enthalten ist. Es wurde daher eine Scheidung in den in Wasser löslichen und in den darin unlöslichen Theil vorgenommen. Das Pulver quillt mit Wasser sehr stark auf und giebt einerseits eine gelbe Lösung und einen braunen gallertigen Rückstand, der so lange mit dest. Wasser ausgewaschen wurde, bis dieses farblos ablief. Rückstand und Lösung wurden getrennt bei 40° C. getrocknet und jedes für sich untersucht. Die unlösliche Trockensubstanz wurde nun einer fractionirten Auswaschung mit dest. Wasser unterworfen und wieder getrocknet. Es war hierbei nicht zu erreichen, dass das Wasser nichts mehr aufnahm.

Die Untersuchung dieses fractionirt gewaschenen Präparates sollte zeigen, ob durch diese Operation eine Aenderung in dem Eisengehalt eingetreten war.

Als Ausgangspunkt zur Herstellung weiterer Präparate diente eine Lösung von neutralem citronsaurem Eisenoxyd; das nach der Hager'schen Vorschrift[1] bereitet war. Sie wurde so gestellt, dass sie 5 % Eisenoxyd enthielt, was 15, 31 % citronsaurem Eisenoxyd von der Formel $Fe^2O^3 . C^{12}H^5O^{11}$ [2]) oder 3,5 % metallischem Eisen entspricht.

Mit dieser Lösung sind eine Reihe von Titrirversuchen gegen eine Eiweisslösung, deren Gehalt 30 % rohen Hühnereiweisses entsprochen hat, angestellt worden. Es sollte dadurch festgestellt werden, in welchen relativen Mengen die beiden Agentien auf einander einwirken, sowie ob es möglich ist, das Eisensalz oder das Eiweiss aus ihren Lösungen durch einen Ueberschuss des einen oder andern vollständig zu entfernen. Das Resultat dieser Versuche ist das, dass sich wohl Filtrate herstellen lassen, die nur auf Zusatz des einen der Agentien einen Niederschlag geben, während sie gegen das andere indifferent sind, dass dieselben aber stets noch beide Körper enthielten. Es lässt sich mithin zwischen den beiden auf einander wirkenden Körpern kein einfaches stöchiometrisches Verhältniss ermitteln, was mich zu der Annahme nöthigte, dass auch der Process der chemischen Wechselwirkung kein ganz einfacher ist, dass er sich wohl wahrscheinlich aus einer ganzen Reihe von chemischen Processen aufbaut und vielleicht von secundären Actionen begleitet ist.

Beim Vermischen des mit Wasser verdünnten Liq. ferr. citric. mit seinem 12,5 fachen Volumen 30 % Hühnereiweisslösung entstand der copiöseste Niederschlag, dessen Filtrat sich gegen die beiden Ausgangsflüssigkeiten möglichst indifferent erhielt. Es wurde desshalb eine grössere Menge dieses Liquors in dem angegebenen Verhältnisse mit Eiweiss gefällt, ein Theil des abgetropften Niederschlages ungewaschen getrock-

---

1) Hager's Commentar zur Pharm. Germ. 2) C = 6.

net, ein anderer noch feucht mit viel destill. Wasser gewaschen und ebenfalls getrocknet. Hiervon wurde wieder ein Theil zerrieben und fractionirt mit viel dest. Wasser gewaschen und wieder getrocknet, ganz wie dies mit dem unlöslichen Theile des Schlikum'schen Präparates geschehen ist.

Ausserdem wurde das Filtrat von der ersten Eiweissfällung, das noch auf weiteren Eiweisszusatz eine Trübung gab, nochmals mit Eiweiss gefällt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet als II. Fällung der Untersuchung unterworfen. Das Filtrat von dieser Fällung hinterliess bei 40° getrocknet grünliche Lamellen als weitere Versuchsobjecte. Sowohl diese als auch die II. Fällung ergaben einen Gehalt an Eisenoxydul, das seine Entstehung dem reducirenden Einflusse einer dem Hühnereiweiss anhaftenden Verunreinigung zuzuschreiben hat. [1]

Zur besseren Vergleichung wurde auch ein kleiner Theil des Liq. ferr. citr. eingetrocknet und der Rückstand zu den Untersuchungsobjecten aufgenommen.

Die Citronensäure liefert also für die untenstehende Tabelle 1) ferr. citr. neutral.; 2) I. Eiweissfällung nicht gewaschen; 3) I. Fällung gewaschen; 4) II. Fällung; 5) Filtrat der II. Fällung.

Nachdem auf die beschriebene Art die Unmöglichkeit der Constatirung einer genauen Beziehung zwischen Eisensalz und Eiweiss festgestellt war, unternahm ich es, den Einfluss der verschiedenartigen Aciditätsverhältnisse zu studiren. Es ergab sich dabei Folgendes:

Giesst man Liq. ferr. sesquichl. in Eiweisslösung, so entsteht ein Niederschlag, der sich im überschüssigen Liquor wieder leicht löst.

Dreht man das Experiment um und giesst Eiweisslösung in sehr verdünnte Eisenchloridlösung, so gesteht die Mischung zu einem förmlichen Magma, das sich in einem — allerdings sehr grossen — Ueberschuss von Eiweiss wieder löst.

---

1) Siehe Heintz, Lehrb. d. Zoochemie. I. Thl. pag. 650.

War bei diesen Versuchen die Alkalescenz des Eiweisses durch etwas Chlorwasserstoffsäure aufgehoben und damit das Albumin in Acidalbumin verwandelt, so war beim Vermischen mit Eisenchloridlösung keine Ausscheidung zu bemerken.

War umgekehrt die Alkalescenz des Eiweisses durch einen geringen Zusatz von Kalilauge erhöht, so entstand momentan ein flockiger Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von alkalischem Eiweiss wieder löste. Hierbei war weit weniger Eiweiss zur Lösung erforderlich, als bei dem früheren Versuche mit unverändertem Eiweiss.

Ansäuern des Liq. ferri sesquichlor. verhinderte ebenfalls, wie dies vorauszusehen war, die Entstehung eines Niederschlages.

Eine bis zur eben beginnenden Fällung mit verdünnter Sodalösung neutralisirte Eisenchloridflüssigkeit giebt mit Eiweisslösung die bedeutendste Fällung und ein Ueberschuss dieser hyperbasischen Eisenoxychloridlösung besitzt kein Lösungsvermögen für den entstandenen Niederschlag.

Ich habe desshalb auf Grund dieser Beobachtung Liquor Ferri sesquichlor., Liquor ferri sulfuric., Liq. ferri acet. mit Soda bis zur beginnenden Ausscheidung hyperbasisch gemacht und dieselben im Ueberschusse zu gleichen Mengen von Eiweisslösungen gegeben. Die entstandenen Niederschläge wurden mit sehr viel dest. Wasser durch Decantiren ausgewaschen, gesammelt und in Lamellenform gebracht. Die Resultate ihrer Prüfung sind als Oxychloridalbumin, basisch schwefelsaures und basisch essigsaures Albuminat verzeichnet.

Es erübrigt mir nun noch, über die analytische Methode, der ich bei meinen Bestimmungen gefolgt bin, Rechenschaft zu geben.

Anfangs habe ich sämmtliche Eisenbestimmungen mit der Waage gemacht, es leidet jedoch diese Art der Bestimmung einmal daran, dass die Menge des gefundenen Metalls stets zu gross erscheint in Folge des Phosphatgehaltes im Hühnereiweiss. Die Phosphorsäure schlägt sich stets mit dem Eisenoxyd nieder und ist auf dem gewöhnlichen analytischen Wege nur mit grossen Schwierigkeiten davon zu trennen.

Sodann kann man nur verhältnissmässig sehr geringe Mengen von Substanz in Arbeit nehmen, so dass man nur äusserst niedere Gewichtsgrössen zur Waage bringt; hierdurch werden die ja nirgends zu umgehenden Beobachtungsfehler unangenehm zu der in Arbeit genommenen Menge proportionirt.

Ich bediente mich desshalb der volumetrischen Bestimmung des Eisens,[1] nachdem ich mich zuvor durch eine Anzahl von exact ausgeführten Controlanalysen von der ausserordentlichen Brauchbarkeit neben der Möglichkeit einer raschen Ausführung vollständig überzeugt hatte.

Die Bestimmungen beschränkten sich mithin auf die Ermittlung des Glührückstandes resp. des Aschengehaltes, wobei ich jedesmal die erhaltene Asche mit rauchender Salpetersäure befeuchtet, nochmals durchglühte, um auch die letzten Spuren von organischer Substanz, die auf das Hypermanganat einwirken würden, zu zerstören. Die so gewonnenen Aschen lösen sich in conc. Chlorwasserstoffsäure bei Digestion im Wasserbade leicht und vollkommen auf und die Reduction mit Zink geht sehr prompt von statten, besonders wenn man gewöhnliches gewalztes Zinkblech verwendet.

Die durchschnittliche Gewichtsmenge der angewandten Substanz wählte ich zu 0,15 bis 0,2 g.

Die auf dem beschriebenen Wege gewonnenen Resultate sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Versucht man es nun, die gemachten Beobachtungen auf die weiter oben gestellten Fragen anzuwenden, so kommt man zu folgenden Schlüssen.

Die erste Frage bezüglich des Einflusses verschiedener Acidität oder Alkalescenz ist im Laufe der Versuche beantwortet.

Die zweite Frage, ob der beim Vermischen von Eiweisslösung mit Eisenoxydsalzlösungen entstehende Niederschlag eine constante chemische Zusammensetzung besitzt, scheint

---

1) Hoppe-Seyler, Handbuch d. physiol. u. pathol. chem. Analyse. pag. 292 u. 293.

Name des Präparates.	Glührückstand in %.	Fe in %.	Fe^2O^3 in %.
Schlikum'sches Albuminat. In Wasser löslicher Theil	21,15	5	7,15
Schlikum'sches Albuminat. In Wasser unlösl. Antheil	4,97	3,4	4,86
Dasselbe wiederholt mit sehr viel Wasser gewaschen	5,1	3,57	5,1
Oxychloridalbuminat basisch	25,5	17,2	24,6
Basisch schwefelsaures Albuminat	24,79	11,7	16,73
Basisch essigsaures Albuminat	14,65	10,20	14,58
Ferrum citric. neutrale sicc.	26,17	18,23	26,07
Der hiermit erhaltene Eiweissniederschlag. Nicht ausgewaschen	8,5	3,34	4,78
Derselbe noch feucht gewaschen und getrocknet	3,95	2,75	3,93
Derselbe nochmals mit sehr viel Wasser gewaschen und getrocknet	3,82	2,66	3,81
II. Eiweissfällung aus ferr. citr.	4,20	2,9	4,15
Das Filtrat hiervon zur Trockene verdunstet	19,45	7,82	11,18

aus dem Grunde bejaht werden zu müssen, dass die Zusammensetzung desselben durch die fractionirten Waschungen kaum merklich verändert wurde.

Dagegen scheint die Natur der Säure des Eisensalzes auf den Eisengehalt des Eiseneiweissniederschlages von wesentlichem Einfluss zu sein, was eine Betheiligung der Säure an der Bildung des Niederschlages voraussetzt. Es ist diese Annahme auf dem Umstande basirt, dass die auf eine conforme Weise aus Eisensalzen verschiedener Säuren gefällten und auf conforme Weise isolirten Niederschläge im Eisengehalt so bedeutend von einander abweichen.

Dass sich ferner die Säure des Eisensalzes an der Bildung des Niederschlages betheiligt, scheint mir daraus geschlossen werden zu dürfen, dass die Glührückstände der

Niederschläge aus Salzen von flüchtigen oder verbrennbaren Säuren mit dem Eisenoxydgehalt nahezu übereinstimmen, während er bei der einzigen nicht verbrennbaren Säure, der Schwefelsäure, sehr viel grösser ist als der Eisenoxydgehalt.

Der Grad von Acidität der Eisenlösung scheint den Eisengehalt des Niederschlages in dem Sinne zu beeinflussen, dass aus basischen Eisenoxydsalzlösungen Niederschläge von höherem Eisengehalte erhalten werden als aus neutralen oder sauren. Ob man es aber hier mit einer gleichzeitigen Ausscheidung von Eisenoxyd zu thun hat, oder ob sich das Eiweiss in verschiedenen Verhältnissen mit dem Eisenoxyd oder basischen Eisensalz vereinigt, ist noch zu entscheiden.

Ebensowenig ist es mir vorläufig möglich, von einer wahrhaft chemisch isolirten Eiseneiweissverbindung zu sprechen, die Mischung des Hühnereiweisses einerseits und die störende Complication des chemischen Vorganges durch die gleichzeitig bei der Einwirkung der Säure des Eisensalzes auf das Eiweiss entstehenden secundären Producte andererseits machen bis jetzt unmöglich, auf dem eingeschlagenen Wege eine chemische Isolirung zu bewerkstelligen.

B. Monatsbericht.

Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure.

1) Bestimmung der HNO^3.

G. Lunge fand bei einer Reihe von Versuchen, dass die Bestimmung der Salpetersäure durch Oxydation einer bekannten Menge von Eisen und Rücktitrirung des unoxydirten Eisens mit Chamäleon genaue Resultate giebt. Jedoch dauert der Versuch unbequem lange, wenn nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, mindestens 20 Gewichtsprocente H^2SO^4 auf 100 Theile der Gesammtflüssigkeit. Dagegen glaubt Verfasser, die Siewert'sche Methode (Reduction in alkalischer Lösung durch Zink und Eisen u. s. w.) nicht empfehlen zu können.

2) Bestimmung der salpetrigen Säure.

Hier sind die Differenzen in den Angaben verschiedener Chemiker für verschiedene Untersuchungsmethoden noch grösser; vermuthlich weil man viel seltener die Methoden mit einem Ausgangsmateriale von absolut sicherer Zusammensetzung controlirt hatte. Als solches diente G. Lunge salpetrigsaures Silberoxyd. Von den verschiedenen Methoden zeigte sich zuverlässig die Anwendung des von Feldhaus zuerst empfohlenen Kaliumpermanganats, aber nicht dann, wenn man dasselbe zum Nitrit fliessen liess, sondern nur, wenn man umgekehrt operirte und das Nitrit in verdünnte Chamäleonlösung laufen liess. Im ersteren Falle tritt nemlich Verlust durch Entweichen von NO ein.

3) Bestimmung von salpetriger und Salpetersäure neben einander.

Dieselbe gelingt in völlig genügender Weise, wenn man erst die salpetrige Säure durch Chamäleon oxydirt, dann ein gemessenes Volum Eisenlösung von bekanntem Titre zusetzt und wie bei der Bestimmung der Salpetersäure für sich verfährt; von der beim Rücktitriren mit Chamäleon angezeigten, der sämmtlichen jetzt vorhandenen Menge von Salpetersäure entsprechenden Zahl von C. C. des Chamäleons muss man $1\frac{1}{2}$ mal die Menge des zuerst für Oxydation der N^2O^3 verbrauchten Chamäleons abziehen, und erhält dann durch Differenz diejenige Menge, welche der ursprünglich vorhanden gewesenen Salpetersäure entspricht. Die Operation wird in einem Kochkolben mit Kautschukventil vorgenommen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1073.*) *C. J.*

Trennung von Kalium und Natrium.

Die Unlöslichkeit des Kaliumperchlorats in Alkohol führte schon Serullas auf den Gedanken, das Kalium in dieser Form quantitativ zu bestimmen. Man scheint jedoch in der Praxis wenig Anwendung von dieser Methode gemacht zu haben, wahrscheinlich, weil die im Handel vorkommende Ueberchlorsäure nur von sehr zweifelhafter Reinheit war, und man andererseits keine praktische Methode zur Herstellung dieser Säure im reinen Zustande hatte.

Schlössing kam auf die von Serullas angeregte Bestimmungsmethode zurück und beschreibt zuerst ausführlich den Gang der practischen Herstellung des Reagens und

erläutert durch zahlreiche Beispiele, wie er von der Ueberchlorsäure sowohl Gebrauch macht, um die in einer Substanz enthaltene Menge von Kalium nachzuweisen, als auch um vermittelst derselben in einem Gemische von Kali- und Natronverbindungen die einzelnen dem Gewichte nach zu bestimmen.

Die Ueberchlorsäure stellt der Verf. folgendermaassen dar. Er erwärmt Natriumchlorat bis zur beginnenden Sauerstoffentwicklung und zieht die hierbei erhaltene Schmelze, die ein Gemisch von Natriumperchlorat, Natriumchlorat und Chlornatrium ist, mit einem Minimum von Wasser aus, wodurch er eine syrupartige Lösung erhält, die ausser Perchlorat nur geringfügige Spuren der beiden anderen Natriumverbindungen enthält. Aus diesem gelösten Natriumperchlorat stellt er durch doppelte Zersetzung mit einer kochenden gesättigten Lösung von Chlorammonium das Ammoniumperchlorat, das sich beim Erkalten in grossen Krystallen absetzt, dar. Das Ammoniumperchlorat übergiesst Verf. mit mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure, setzt wenig Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde, so dass eine mässige Stickstoffentwicklung stattfindet. Bekanntlich wird das Ammoniak durch Königswasser vollkommen zerlegt, man hat also, wenn die Salzsäure zur Zersetzung ausreichte, nur noch Ueberchlorsäure, etwas überschüssige Salzsäure und Salpetersäure in Lösung.

Man erwärmt diese Lösung bis zum Auftreten weisser Dämpfe und erhält so Ueberchlorsäure, die höchstens Spuren von Salpetersäure, die für den vorliegenden Zweck ohne Einfluss sind, enthält.

Um nun beispielsweise vermittelst der Ueberchlorsäure Kali und Natron in einer Pflanzenasche zu bestimmen, ein Fall, der in der Praxis häufig genug vorkommt, verfährt man auf folgende Weise. Man übergiesst ca. 1 g. der zu untersuchenden Asche mit Salpetersäure und verdampft damit in einer Porzellanschaale zur Trockene, wobei die Kieselsäure in ihrer unlöslichen Modification zurückbleibt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Barytwasser versetzt und nach der Filtration zur Trockene verdampft. Den hierbei sich ergebenden Rückstand übergiesst man mit Ueberchlorsäure und erwärmt vorsichtig, bis das überschüssig zugesetzte Reagens in Form weisser Dämpfe ausgetrieben ist. Hierbei bleibt Kaliumperchlorat und eventuell auch Natriumperchlorat zurück, man behandelt nun wiederholt mit Alkohol, der nur das Natrium-

salz löst, das Kalisalz aber vollständig ungelöst lässt. Nachdem man dieses mehrmals mit Alkohol gewaschen hat, löst man es in einigen Tropfen heissen Wassers, verdampft diese Lösung in einem gewognen Schälchen und erwärmt auf 250°, bei welcher Temperatur das Salz vollkommen trocken und zur Wägung geeignet hinterbleibt. Das Natronsalz ist in der alkoholischen Lösung enthalten; um es zu bestimmen, verdampft man diese zur Trockene, behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure und wägt in Form des neutralen Sulfates. (*Annales de Chimie et de Physique. V. Série. Tome XI. p. 561 bis 570.*) Dr. *E. H.*

Volumetrische Bestimmung von Sulfaten der Alkalien neben denjenigen von Erdalkalien.

Jean & Pellet verfahren zu obigem Zweck in folgender Weise. Zunächst wird die mit Alkalien verbundene Schwefelsäure bestimmt, indem man die betreffende Lösung mit kohlensaurem Natron, wenn überhaupt nöthig, genau neutralisirt, mit überschüssigem Barytwasser die Schwefelsäure, mit Kohlensäure den überschüssigen Baryt fällt, filtrirt und nun mit Normalschwefelsäure genau neutralisirt. Die verbrauchte Menge der letzteren wird natürlich völlig gleich sein der ursprünglich vorhandenen, an Alkalien gebundenen Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Kalksulfats wird ein Volumen der Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, der dadurch ausgefällte Gyps mit verdünntem Weingeist gewaschen, mit titrirter überschüssiger Sodalösung gekocht und in der vom gebildeten kohlensauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit der Ueberschuss des kohlensauren Natrons durch Rücktitriren bestimmt. Die zur Bildung des kohlensauren Kalks erforderlich gewesene Menge Natron aber gestattet einen directen Schluss auf die Menge des dadurch umgesetzten Kalksulfats.

Zur Bestimmung etwa vorhandenen Magnesiasulfats wird die ursprüngliche Lösung in der Siedhitze mit überschüssigem kohlensaurem Natron gefällt, der Ueberschuss der letzteren rücktitrirt, daraus die Schwefelsäure berechnet und an derselben endlich die schon bekannte auf den Kalk entfallende Menge Schwefelsäure in Abzug gebracht.

Wird das Filtrat dieser Fällung durch kohlensaures Natron mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann mit Barytwasser und Kohlensäure, wie Eingangs angegeben, so

werden in der gleichen Menge benutzter Lösung auch die Alkalisulfate und durch einfache Addition die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefelsäure zu bestimmen sein. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 5. pag. 203.*) Dr. *G. V.*

Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien.

Nach einer Angabe von Hofmeister sollte kohlensaurer Kalk in Flüssigkeiten, welche freies Kali, Natron oder Kalkhydrat enthalten, löslicher sein als in reinem Wasser. Aus hierüber angestellten Versuchen von Dr. E. Drechsel ergiebt sich aber, dass der kohlensaure Kalk in alkalischen Flüssigkeiten fast absolut unlöslich ist und dass diese Lösungen beim Kochen keine Spur kohlensauren Kalk ausscheiden. (*Journ. für pract. Chem. 16, 169.*) *C. J.*

Reaction zwischen oxalsauren Alkalien und kohlensauren Erdalkalien.

Watson Smith bemerkte einen ammoniakalischen Geruch, wenn er Lösungen von oxalsaurem Ammoniak mit kohlensaurem Kalk in Berührung brachte, ein Zeichen, dass sich kohlensaures Ammoniak und oxalsaurer Kalk gebildet hatten. Weitere Versuche zeigten, dass oxalsaures Natron auf kohlensauren Kalk ebenso wirkt, es entsteht oxalsaurer Kalk und kohlensaures Natron. In der Wärme geht die Reaction merklich weiter, sie ist aber selbst bei längerem Kochen nicht vollständig. Umgekehrt wird oxalsaurer Kalk durch kohlensaures Natron theilweise zersetzt und zwar ist die Reaction, wenn sie durch Wärme unterstützt oder mit neuen Mengen der Sodalösung wiederholt wird, fast vollständig. Strontian verhält sich dem Kalk ganz analog. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 366. June 1877. p. 1067.*) *Wp.*

Volumetrische Bestimmung des Mangans.

Wie umständlich und langwierig die üblichen Methoden, das Mangan mit der Waage zu bestimmen, sind, dürfte Jedem, der damit zu thun hat, bekannt sein. Garcia Par-

reno giebt eine einfache Methode zur volumetrischen Bestimmung an, die im wesentlichen auf die von Bunsen angegebenen jodometrischen Methoden herauskommt.

Er lässt die manganhaltige fein gepulverte Substanz in einem Platintiegel zehn Minuten lang zur Rothgluth erhitzen, um das Mangan in das beständige Manganoxyduloxyd überzuführen. Dieses lässt er in einem geeigneten Apparat mit Salzsäure erwärmen, wobei folgender Process stattfindet:

$$Mn^3O^4 + 4HCl = 3MnCl + 4HO + Cl.$$

Das nach dieser Formel freigewordene Chlor lässt er von einer Jodkaliumlösung absorbiren, in der es eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt.

Dieses Jod wird auf die gewöhnliche Art mit Natriumhyposulfit titrirt und aus seiner Menge lässt sich das vorhanden gewesene Mangan sehr leicht berechnen, indem nach obiger Formel je 1 Aequivalent Jod 3 Aequivalenten Mangan entspricht. (*Annales de Chimie et de Physique. V. Série. Tome XI. p. 571—574.*) Dr. *E. H.*

Bestimmung des Mn als Pyrophosphat.

Munroe wandte pyrophosphorsaures Natron zur Bestimmung des Mn, wie Gibbs empfohlen hatte, an und erhielt sehr günstige Resultate.

Derselbe löste eine gewogene Menge schwefelsaures MnO in kochendem Wasser auf, setzte pyrophosphorsaures Natron im Ueberschuss zu und erhielt das Ganze 5 Minuten lang im Kochpunkt auf dem Wasserbade. Der entstandene Niederschlag in der geringsten Menge verdünnter HCl wieder gelöst, wurde mit H^3N, jedoch jeder Ueberschuss wohl vermieden, wieder gefällt; 10—15 Minuten lang gekocht, in verdünnter HCl gelöst und mit derselben Vorsicht durch H^3N abermals gefällt, dann 10 Minuten lang gekocht und länger als eine Stunde auf dem Kochpunkt erhalten. Dieser Niederschlag ist vollkommen weiss, krystallinisch und färbt sich an der Luft mehr oder weniger braun.

Seine Resultate waren so genau, dass sie im Mittel um 0,03 g. von der theoretisch berechneten Menge abweichen. Im Filtrate waren noch Spuren von Mn vorhanden. Ueberschüssiges Ammoniak macht die Methode unzuverlässig.

Nach Fresenius und seinen Erfahrungen ist H^4N, Mn, PO^4 in kaltem Wasser weniger löslich als in kochendem und besser löslich in Wasser, welches NH^4Cl enthält.

Wurde $NH^4 . H . Na PO^4$ als Fällungsmittel genommen, so waren die Resultate noch genauer, indem Ungenauigkeiten, welche überschüss. Ammoniak herbeiführen muss, wegfallen. Die Bestimmung wird wie bei der Magnesia als $Mn^2 P^2 O^7$ vorgenommen und ist dessen Farbe grau. (*The american Chemist. February 1877. No. 80. pag. 287.*) *Bl.*

Eine neue Trennungsmethode des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink.

Zur Trennung des Eisens von den übrigen Metallen wird dasselbe bekanntlich entweder als basisches Acetat oder als basisches Eisenoxydsalz abgeschieden und im Filtrate Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink bestimmt. Diese Methoden geben bei der Trennung des Eisens von Mangan sehr gute Resultate, wogegen bei der Trennung von Kobalt, Nickel oder Zink bei einigermaassen bedeutender Eisenmenge stets erhebliche Mengen dieser Metalle bei dem Eisenoxydniederschlage zurückbleiben, welche erst durch mehrmaliges Lösen und Fällen gewonnen werden können.

Diese Uebelstände lassen sich, nach Al. Classen, vermeiden, wenn man die betreffenden Metalle vor der Fällung des Eisens als Oxalate abscheidet. Fügt man zu einer neutralen Lösung eines Eisenoxydulsalzes Kaliumoxalat und dann $C^2 H^4 O^2$ im Ueberschuss, so wird Eisenoxalat abgeschieden. Verfährt man in gleicher Weise mit einer Eisenoxydlösung, so bleibt dieselbe vollkommen klar. Zur Trennung des Eisens von den obigen Metallen versetzt man die neutrale, concentrirte, eisenoxydhaltige Lösung mit einer genügenden Menge Kaliumoxalat und fügt unter Umrühren concentrirte Essigsäure (80 $^0/_0$) im Ueberschuss hinzu. Die Fällung wird zweckmässig in einer Porzellanschaale vorgenommen, und die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Zeigt die zu fällende Flüssigkeit saure Reaction, so wird die freie Säure vorher durch Abdampfen möglichst entfernt, dann die Flüssigkeit mit $Na^2 CO^3$ bis zur alkalischen Reaction versetzt, der Niederschlag in concentrirter Oxalsäure gelöst, Kaliumoxalat und schliesslich Essigsäure hinzugefügt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag filtrirt und von dem Eisenoxalat durch Auswaschen mit Essigsäure einer Mischung von gleichen Volumen $C^2 H^4 O^2$, $C^2 H^5 OH$ und $H^2 O$ befreit. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1316.*)

C. J.

Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink.

Alexander Classen beschreibt eine neue Methode zur Bestimmung von Mangan, welche darin besteht, dass man das Mangan in Oxalat überführt und letzteres auf Zusatz von conc. Essigsäure (80 %) ausscheidet. Das Manganoxalat ist in conc. $C^2H^4O^2$ vollkommen unlöslich. Zur Ueberführung in Oxalat versetzt man die concentrirte, neutrale Auflösung des Salzes mit Kaliumoxalat und fügt dann solange conc. Essigsäure hinzu, als noch eine Fällung von Manganoxalat entsteht. Der schwach röthlich gefärbte Niederschlag wird durch Erwärmen im Sandbade schön krystallinisch, so dass Filtration und Auswaschen (mit $C^2H^4O^2$) gar keine Schwierigkeit bietet.

Auf gleiche Art kann auch Kobalt, Nickel und Zink gefällt und durch Glühen der Oxalate das Gewicht von CoO, NiO und ZnO bestimmt werden.

Das Manganoxalat geht durch Glühen bei Luftzutritt in Manganoxyduloxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1315.*) *C. J.*

Zink in Mineralien nachzuweisen.

Es giebt eine Menge zinkhaltiger Mineralien wie Moresnetit, Jeffersonit, Franklinit, Tephroït und Dysluït, welche mit Kobaltlösung befeuchtet und auf Kohlen geglüht weder die charakteristische grüne Farbe der Zinkverbindungen noch den weissen, in der äusseren Flamme flüchtigen Beschlag geben.

Wird nach Alb. Leeds, diesen fein pulverisirten Mineralien 1 Theil kohlens. Natron zugemischt, so tritt ein schwacher Beschlag ein; mit Soda und einem Theil geschmolzenen Chlornatrium erhitzt geben diese Mineralien nicht allein einen intensiven Beschlag auf Kohle, sondern derselbe geht mit Cobaltlösung übergossen ins grüne über. Auf Kohle mit Chlornatrium allein geschmolzen, entsteht ein Beschlag, welcher durch Cobaltlösung jedoch nicht grün wird. Nach einem Zusatz von gl. Theilen Mineral trat eine schöne grüne Färbung ein und wurde die Reaction intensiver, wenn eine Mischung von Jodkalium und Chlornatrium angewandt wurde.

Das sich bildende Zinkchlorid schmilzt leichter, verflüchtigt sich eher als das Zinkoxyd und ist aus diesem Grunde bei den zinkarmen Mineralien anzuwenden. (*The american Chemist. March 1877. p. 325.*) *Bl.*

Maassanalytische Bestimmung des Chroms.

Zur quantitativen Bestimmung von Chrom in seinen Verbindungen wenden Jean und Pellet folgende Methode an, bei der jedoch zu bemerken ist, dass in der die Chromverbindung enthaltenden Flüssigkeit weder Schwefelsäure, noch eine durch Kohlensäure fällbare Basis vorhanden sein darf, und dass unlösliche Chromverbindungen zuvor durch Schmelzen mit Alkalien aufgeschlossen, in lösliche Chromate übergeführt werden müssen.

Die ursprüngliche oder, wie eben angedeutet, gewonnene und mit Chlorwasserstoffsäure genau neutralisirte Lösung des Alkalichromats wird mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Es entsteht dadurch ein Niederschlag von unlöslichem chromsaurem Baryt und das an die Chromsäure gebunden gewesene Alkali wird frei.

Der überschüssige Baryt wird sodann durch Kohlensäure ausgefällt, der Niederschlag mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nun filtrirt. Das Filtrat wird jetzt das gesammte ursprünglich an Chromsäure gebundene Alkali in Form von Carbonaten enthalten, welche man nur noch mit Normalschwefelsäure zu neutralisiren hat, um aus dem hierzu verbrauchten Volumen die Menge derselben und damit auch diejenige der Chromsäure zu finden. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tome XXVII. No. 5. pag. 200.*)

Dr. *G. V.*

Eine leichte Prüfung auf Arsenik

gestattet nach Edward Gaillard die Methode von Edmund W. Davy, Professor der gerichtlichen Medicin am Royal College of Surgeons of Ireland. Sie ist eine Modification der Methode von Marsh und beruht darauf, dass nascirender Wasserstoff in Gegenwart von Arsen zu Arsenwasserstoff wird.

Zur Entwickelung des Wasserstoffs nach der Methode von Davy dient ein Natriumamalgam, so dass die Anwen-

dung einer Säure fortfällt, und statt deren zwei Metalle angewandt werden, die mit Arsen nicht verunreinigt sind. In Natrium ist noch nie Arsen gefunden worden und im Quecksilber höchst selten; aus diesem kann es leicht entfernt werden durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure und nachheriges gutes Auswaschen.

Das Amalgam wird am besten dargestellt aus 1 Gewichtstheil Natrium und 8 oder 10 Theilen Quecksilber, in dem man das Quecksilber in einer Proberöhre über einer Lampe gelinde erwärmt und das Natrium in kleinen Stückchen allmählig hinein bringt. Es ist darauf zu achten, dass man die Oeffnung der Röhre vom Gesichte abgewendet hält, weil das erhitzte Metall spritzt. Das Amalgam ist in heissem Zustande flüssig und wird beim Erkalten hart und bröcklich; die Aufbewahrung geschieht in Stücken in einer verschlossenen Flasche.

Die Anwendung ist sehr einfach: Man bringt das Untersuchungsobject, oder die Lösung, mit etwas Wasser in ein Glas, fügt ein Stückchen Amalgam, etwa von der Grösse eines Weizenkorns, hinzu und deckt schnell über die Oeffnung des Glases ein Stück weisses Filtrirpapier oder den Deckel eines Porzellantiegels, befeuchtet mit einem Tropfen verdünnter Höllensteinlösung, die mit Salpetersäure schwach angesäuert ist. Bei Gegenwart von Arsen entsteht auf dem Papier ein schwarzer oder dunkelbrauner Flecken, auf dem Porzellandeckel ein schwarzer Silberspiegel.

Die dem Zwecke entsprechendste Höllensteinlösung wird dargestellt, indem man 12,18 Decig. Höllenstein in 29,232 g. destillirtem Wasser löst und 2 Tropfen Salpetersäure hinzufügt. Durch diese Methode können ausserordentlich kleine Mengen Arsen entdeckt werden: ein tausendstel Gran arsenige Säure in 1 C. C. destillirtem Wasser gelöst, giebt in wenigen Augenblicken eine unzweifelhafte Reaction, und noch kleinere Mengen können dadurch ermittelt werden; 1 Tropfen Fowler'sche Lösung in 29,232 g. Wasser schwärzt in kurzer Zeit die Silberlösung. Gegenwart von organischer Substanz scheint die Reaction nicht zu hindern, denn Gaillard erhielt dieselbe mit ganz kleinen Mengen Arsen, die mit beträchtlichen Mengen Milch, Thee, Kaffee, Bier, Mehl gemischt waren, mit derselben Leichtigkeit.

Antimon ist das einzige Metall, das mit nascirendem Wasserstoff ein Gas bildet, Antimonwasserstoffgas, und auch das Silber reducirt, was für Wirkung von Arsenwasserstoffgas

gehalten werden könnte. Doch hat Fleitmann gezeigt, dass Antimonwasserstoffgas aus stark alkalischen Lösungen entweder gar nicht, oder nur in geringsten Spuren entwickelt wird. Das Natriumamalgam macht die Mischung sofort alkalisch, so dass von Antimon wenig oder gar nichts zu fürchten ist. Zur Sicherheit kann auch die Mischung stark alkalisch gemacht werden.

Wird die Antimon in Lösung enthaltende Mischung stark sauer gemacht, und dann das Amalgam zugefügt, oder wird nach Zusatz des Amalgams angesäuert, so entwickelt sich viel Antimonwasserstoffgas, welches auch das Silber reducirt. Zum Ansäuern dient sehr gut Weinsäure.

Da die Gegenwart von Alkalien in Lösung die Entwickelung des Arsenwasserstoffgases nicht hindert, so ist dies in sich selbst ein Unterscheidungszeichen zwischen Arsen und Antimon. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 126 seq.*) *R.*

Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt.

Den bekannten Methoden, Arsen von Nickel und Kobalt zu scheiden, fügt Wöhler noch folgende hinzu. Man löst das Erz (Kupfernickel, Kobaltspeise, Speiskobalt) in Königswasser auf, dampft die meiste überschüssige Säure ab und fällt die Lösung siedend heiss mit Natriumcarbonat. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag noch nass mit einem Ueberschuss einer conc. Lösung von Oxalsäure übergossen. Hierbei werden beide Metalle in Oxalate verwandelt, während alle Arsensäure davon getrennt wird und nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht. Das Gemenge von oxalsaurem Nickel und Kobalt wird vollkommen ausgewaschen; beide können dann nach dem Langier'schen Verfahren durch Ammoniak getrennt werden. (*Ber. d. d. chem. Ges. X. 546.*) *C. J.*

Verhalten der Platinsulfide bei dem gewöhnlichen Gang der chemischen Analyse.

In den Lehrbüchern der qualitativen Analyse wird das Platin zu der ersten Gruppe von Metallen, das heisst zu den Metallen gestellt, die in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Sulfide mit Schwefelalkalien lösliche Verbindungen bilden.

Riban beobachtete in verschiedenen Fällen, in denen er von der Gegenwart des Platins zum Voraus überzeugt war, dass sich dieses Metall bei Befolgung des üblichen analytischen Ganges dem Nachweise entzieht. Zahlreichen Versuchen, die der Verfasser zur Erklärung dieser Erscheinung ausgeführt hat, entnehmen wir das Folgende:

Das kalt oder bei der Temperatur des Wasserbades gefällte Platinsulfid kann, sofern es für sich allein oder wenigstens bei Ausschluss der Metalle der beiden ersten Gruppen ausgefällt wird, in den Mono- und Polysulfiden des Ammoniaks und der Alkalien als unlöslich betrachtet werden. Riban hat diese Unlöslichkeit an einem bei niederer Temperatur gefällten Schwefelplatin durch 24 stündige Digestion mit Schwefelalkalilösung, also gewiss unter Bedingungen, die der Lösung möglichst günstig sind, constatirt.

Man kann eine Lösung von Platinsulfid erhalten durch Einträufeln einer Platinchloridlösung in eine Alkalisulfidlösung oder durch Schmelzen von Schwefelplatin mit Schwefelalkali.

Es lösen sich erhebliche Mengen von Platinsulfid in den Polysulfiden der Alkalien und des Ammoniaks bei gleichzeitiger Gegenwart von Metallen der ersten Gruppe (Arsen, Antimon, Zinn, Gold etc.)

Ist das Platinsulfid gemischt mit denen der Metalle der 2. Gruppe, so ist es unlöslich in Einfachschwefelammonium, wird aber in erheblicher Menge von dem Trisulfid aufgenommen.

Man kann also das Platinsulfid je nach seinem physikalischen Zustande und nach der Schwefelungsstufe des Alkalis bald als löslich bald als unlöslich bezeichnen.

Das Platin muss bei der chemischen Analyse in der ersten und zweiten Metallgruppe gesucht werden, hauptsächlich in der letzteren und zwar entweder vollständig oder zum grossen Theil bei dem Quecksilber.

Wie es in der ersten Gruppe nachgewiesen wird, findet sich in den Lehrbüchern; um es in der zweiten nachzuweisen, dient das folgende Verfahren. Man behandelt die Sulfide der zweiten Gruppe mit kochender Salpetersäure, die mit mindestens gleich viel Wasser verdünnt ist; Schwefelquecksilber und Schwefelplatin werden hierdurch nicht verändert. Sie werden getrocknet und in einer Glasröhre erhitzt, wobei das Schwefelquecksilber sich als ringförmiges Sublimat an dem oberen Theile der Röhre ansetzt, während Schwefelplatin

unverändert zurückbleibt. Man theilt die Glasröhre in 2 Theile und weist die einzelnen Sulfide durch die bekannten Specialreactionen nach. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tom. XVIII. No. 6 u. 7. pag. 241 bis 246.*) Dr. *E. H.*

Bildung von Oxalsäure bei der Zerstörung organischer Substanzen.

Nach der Methode von Fresenius und Babo werden bekanntlich bei der forensischen Analyse die organischen Körper zerstört durch Erwärmen derselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Van Melckebeke fand, als er dieses Verfahren zur Zerstörung thierischer Substanzen in Anwendung brachte, dass sich dabei wechselnde Mengen von Oxalsäure bilden. Die Oxalsäure verdankt ihre Entstehung dem oxydirenden Einflusse des Chlors im status nascens auf gewisse organische Körper aus der Klasse der Kohlenhydrate, wahrscheinlich Inosit, Lactose und Glycogen.

Es ist diese Gelegenheit der Bildung von Oxalsäure von der grössten Wichtigkeit in der forensischen Analyse, da ja bekanntlich Oxalsäure nicht selten den Gegenstand derartiger Untersuchungen bildet und man deren Anwesenheit constatiren kann, ohne dass sie von Anfang an in den untersuchten Körpern enthalten war. (*Journal de Pharm. d'Anvers. 33 Année Aug. u. Sept. 1877. pag. 281—288.*) Dr. *E. H.*

Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen.

W. Klobukowski empfiehlt in etwas abgeänderter Form eine Methode, die zuerst von E. Kopp (Ber. chem. Ges. VIII, 1769) beschrieben worden ist. Dieselbe ist auf der Thatsache begründet, dass chlor-, brom- oder jodhaltige organische Körper bei der Verbrennung mit Eisenoxyd, Eisenchlorid, -bromid oder -jodid liefern, welche durch nachheriges Kochen mit Na^2CO^3 Lösung in Eisenoxydhydrat und NaCl beziehungsweise NaBr oder NaJ umgesetzt werden, wobei man, um die Verflüchtigung des Salzes bei der hohen Temperatur zu verhindern, dasselbe mittelst metallischen Eisens zu Ferrosalz reducirt. Zu einer solchen Verbrennung sind nach E. Kopp folgende Agentien nöthig:

1) Reines Fe^2O^3, erhalten durch Glühen von reinem $FeSO^4$ an der Luft.

2) Enggewundene Eisendrahtspiralen von ziemlich dünnem Klaviersaitendraht.

3) Wasserfreies Natriumcarbonat.

Die Verbrennung wird in folgender Weise ausgeführt. Man nimmt eine schwer schmelzbare Glasröhre von 60 Cm. Länge, 5—6 Mm. innerem Durchmesser und nicht ganz 1 Mm. Wandstärke, welche an einem Ende zugeschmolzen ist. Nachdem die abgewogene Substanz mit Fe^2O^3 innig gemengt ist, bringt man sie durch einen Trichter in die Röhre, spült mit Fe^2O^3 einige Mal nach, so dass die Mischung und das nachgespülte Fe^2O^3 zusammen eine Länge von 20 bis 25 Cm. einnehmen, schiebt darauf Eisenspiralen von derselben Länge hinein und fällt schliesslich den übrigen Theil der Röhre mit trocknem Na^2CO^3. Man legt die Röhre so in den Verbrennungsofen, dass der grösste Theil der Sodafüllung herausragt. Zuerst werden die Eisenspiralen zum Glühen gebracht, dann fängt man an, den die Mischung enthaltenden Theil von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende zu erhitzen; hat man die hohe Temperatur etwa 5 bis 10 Minuten einwirken lassen, so kann man die Zersetzung als vollendet betrachten. Sobald die Rohre aufhört zu glühen, nimmt man sie, nach Klobukowski's Vorschlag, aus dem Ofen heraus und wischt sie mit einem trocknen Handtuche in rascher Bewegung ab, wodurch dem Anbrennen desselben vorgebeugt wird. Die so gereinigte Röhre verschliesst man mit einem Finger und senkt sie mit dem unteren, zugeschmolzenen Ende in ein hohes, zu einem Fünftel mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas. Stellt man diese Manipulation mit Vorsicht an, so zerspringt die Röhre in kleine Splitter, ohne dass Wasser umhergespritzt wird, während das Fe^2O^3 mit den Spiralen ins Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen kalten, mit Na^2CO^3 gefüllten Theile laugt man dieses mit H^2O aus. Die Flüssigkeiten werden im Wasserbade 30 bis 40 Minuten lang unter öfterem Umrühren der Masse gekocht, filtrirt und das Unlösliche mit warmem H^2O ausgewaschen. Im Filtrat wird NaCl, resp. NaBr oder NaJ auf die gewöhnliche Weise mit $AgNO^3$ bestimmen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 290.*) *C. J.*

Ein Beitrag zur Bestimmung des salpetrigsauren Aethyläthers.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure im Spir. aether. nitros. empfiehlt Th. Rosenbladt folgendes Verfahren:

In ein Kölbchen von 30 C.C. Inhalt mit breiter Oeffnung werden 10 C.C. Sp. nitr. dulc. gefüllt, etwas alkoholische Aetzkalilösung hinzugefügt, gut verkorkt und einige Zeit an einem warmen Orte digerirt. Nachdem die Reaction erfolgt, wird der Alkohol verjagt, eine hinreichende Menge (10 C.C.) einer concentrirten Chlorammoniumlösung zugegeben und mit einem doppelt durchbohrten und mit Gasleitungsröhre versehenen Kork gut verschlossen. Die eine dieser Röhren wird mit einem Kohlensäureapparate verbunden, die andere taucht in eine Wanne mit Kalilauge. Nachdem die Luft in allen Theilen des Kölbchens durch CO^2 ersetzt ist, wird das Gasleitungsrohr, welches in die Kalilauge tauchte, mit einem mit Kalilauge gefüllten kleinen Gasometer in Verbindung gebracht, dann das Kölbchen allmählig erwärmt und so lange gekocht, bis die Zersetzung des salpetrigsauren Ammons erfolgt ist.

Um allen Stickstoff in den Gasometer zu treiben, wird nochmals Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Zuletzt wird das Gas aus dem Gasometer in einen Eudiometer übergeführt und nach einiger Zeit das Volumen des Stickstoffs bestimmt, der augenblickliche Barometerstand und die Zimmertemperatur nach Celsius notirt. Das wahre Volum des Stickstoffs wird nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{a. \quad (w-1).}{760 \quad (1 \,.\, 0{,}003367.\ t).} = V.$$

wo a = das beobachtete Volum Stickstoff.

Wird nun das berechnete Volum N in CC mit dem Factor 0,00336 multiplicirt, so erhält man das Gewicht des salpetrigsauren Aethers in der angewandten Menge Spir. nitr. äth. (*Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. XVI. p. 257.*)

C. Sch.

Zur Bestimmung des Zuckers.

Die Flüssigkeiten von Trommer, Fehling, Barreswill und Violette zur volumetr. Bestimmung des Zuckers lassen leicht Irrthümer und Fehler zu. Nach Perrot sind diese zu vermeiden, wenn das Verfahren, wie folgt, abgeändert wird. Man bereite vorerst:

1) Eine Normalkupferlösung aus reinem getrockneten schwefelsauren Kupferoxyd, welche $^1/_{100}$ Cu in jedem C.C. Lösung enthält.

2) Eine Lösung von ca. 25 g. reines Cyankalium zu 1 Liter dest. Wasser. 10 C.C. dieser Lösung werden in einem

kleinen Ballon mit 20 C.C. Ammoniak vermischt und in einem Wasserbade auf 60—70° erhalten, während aus einer $^1/_{10}$ C.C. getheilten Bürette tropfenweise die Normalkupferlösung so lange fällt, bis die blaue Farbe entsteht, welche den Kupfersalzen in Ammoniak eigen ist. Aus den verbrauchten C.C. Kupferlösung ist das Cu zu berechnen, welches nöthig ist, bis diese Reaction eintritt.

Um nun eine Zuckerprüfung vorzunehmen, bringt man die Zuckerlösung (dessen Inversie vorher gemacht wird, wenn krystall. Zucker vermuthet wird) mit überschüss. Fehling'scher Flüssigkeit zusammen und bewirkt die Reduction im Wasserbade. Das Kupferoxydul wird abfiltrirt, sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter in verdünnter NO^5 unter Zusatz von etwas $KO . ClO^5$ gelöst. Diese Lösung wird mit den Abwaschwässern auf 100 C.C. gebracht und lässt dieselbe aus einer Bürette in eine Mischung von 10 C.C. Cyankaliumlösung und 20 C.C. Ammoniak, wie oben angegeben, so lange tropfen, bis die blaue Farbe erscheint.

Die verbrauchten C.C. geben die Cu-Menge an. Da man nun aus dem Vorversuch weiss, wieviel Cu 10 C.C. Cyankalium und 20 C.C. Ammoniak erfordern, bis die blaue Färbung eintritt, so kann man den Zuckergehalt leicht berechnen, wenn man weiss, dass 5000 kryst. Zucker oder 5263 Glucose entsprechen 9298 Kupfer. (*Répertoire de Pharmacie. Février 1877. pag. 107.*) *Bl.*

Titrirung der Oxalsäure und der Oxalate.

Jean & Pellet haben ihre Methode auch auf die maassanalytische Bestimmung der Oxalsäure ausgedehnt. Diese wird mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, das Filtrat durch Kohlensäure vom Baryt befreit, wieder filtrirt, und jetzt mit Normalschwefelsäure das freie, ursprünglich an eine äquivalente Menge Oxalsäure gebunden gewesene Alkali bestimmt, die entsprechende Menge Oxalsäure endlich durch Rechnung ermittelt. Bei löslichen oxalsauren Salzen mit bekannter Basis wird ebenso verfahren, nur wird hier die anfängliche Neutralisation mit kohlensaurem Natron in Wegfall kommen können. (*Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tom. XXVII. No. 5. pag. 204.*) Dr. *G. V.*

Bestimmung des Weingeistgehaltes.

Fleury macht ein Verfahren bekannt, das es ermöglicht, den Weingeistgehalt auch solcher Flüssigkeiten zu ermitteln, die feste Körper in Lösung enthalten, bei denen also die Ermittelung mit Hilfe des spec. Gewichtes erst nach vorhergegangener Destillation möglich ist. Es besteht dieses Verfahren darin, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer Mischung von 4 Vol. Amylalkohol und 1 Vol. gewaschenen Aethers ausschüttelt und aus der eingetretenen Volumverminderung auf den Alkoholgehalt schliesst. Der Verf. führt an, dass diese Methode an Genauigkeit einbüsse, sobald der Weingeistgehalt über 42 % steigt und er beseitigt diesen Uebelstand, indem er eine so starke Flüssigkeit auf das Doppelte oder Dreifache mit Wasser verdünnt und das alsdann sich ergebende Resultat mit 2 resp. 3 multiplicirt.

Wenn auch diese Methode in Bezug auf Genauigkeit der Resultate mit dem Centesimalalkoholometer nicht concurriren kann, so mag sie doch recht oft Anwendung finden können bei Bestimmung des Weingeistgehaltes im Wein, wobei es darauf ankommt, den Procentgehalt unter Vernachlässigung der $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Procente möglichst rasch und mit möglichst einfachen Apparaten zu bestimmen.

Selbstverständlich sind Bestimmungen mit dieser Methode nur möglich auf Grund einer eigens zu diesem Zweck construirten Tabelle, die die Beziehung der Volumverminderung zum betr. Alkoholgehalt angiebt. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tome 26. pag. 32—36.*)

Dr. *E. H.*

Jodoform nachzuweisen.

Nach Guyot zerfällt Jodoform unter Einfluss von Wärme in C, J, und JH nach folgender Gleichung:

$$\left.\frac{C.J^3}{H}\right\} = C + \left.\frac{J}{J}\right\} + \left.\frac{J}{H}\right\}$$

Diese Zersetzung verwendet er practisch zum Nachweis von Jodoform.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Ballon auf einem Wasserbade erhitzt, nachdem eine, im rechten Winkel gebogene und lang ausgezogene Glasröhre durch den schliessenden Cautschuckstopfen eingesenkt ist. Es werden

Wasserdämpfe aufsteigen, welche Jodoform unverändert fortreissen. Wird die Röhre nicht weit vom Schenkel erhitzt, so zersetzt sich das Jodoform nach obiger Gleichung, C scheidet sich an den heissen Wänden ab und Jod krystallisirt an den kalten Stellen der Röhre, gleichsam einen Ring bildend, welcher beim Erhitzen verschwindet und auf etwas Stärke, welche im Ende der Röhre vorher eingeschoben und angefeuchtet wurde, einwirkt und dieselbe blau färbt. Schneidet man den Theil der Glasröhre, welche den Jodring hat, ab, so kann das Jod ebenwohl im CS^2 aufgelöst werden. (*Répertoire de Pharmacie. No. 8. Avril 1877. p. 236.*)

Bl.

Approximative Gerbstoffbestimmung.

J. Barker Shmith benutzt zur beiläufigen Werthbestimmung gerbstoffhaltiger Rohmaterialien eine Lösung von 0,1 g. Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser. Von dieser Lösung werden jeweils 50 C.C. zu einer Probe benutzt und der Versuch hat gelehrt, dass diese Menge durch 2,5 C.C. einer Flüssigkeit entfärbt wird, welche per Liter ein Gramm Tannin enthält, somit in 2,5 C.C. 0,0025 g.

Nach diesem Verfahren wurde der Gerbsäuregehalt von Cortex radic. Ratanh. zu 27 %, von Cortex Quercus zu 8 % Cort. rad. Granat. zu 16 %, von Kino zu 80 %, von Catechu zu 50 % bestimmt. (*The Chemist and Druggist. January 15, 1877. pag. 29.*)

Dr. *G. V.*

Morphiumbestimmung.

E. Lawrence Cleaver theilt aus einer langen Reihe von Untersuchungen folgende Resultate mit:

Arnold'sches Verfahren (Fällen des wässrigen, mit Thierkohle entfärbten Auszuges mit Ammon, Trocknen und Wägen des Niederschlages; gutes Opium soll mindestens 14 % unreines Morphin abgeben).

1) Wird Morphin nicht vollständig gefällt;
2) enthält der Niederschlag kaum 50 % reines Morphin;
3) wird bei Anwendung von Thierkohle über 1 % Morphin verloren.

Flückiger's Verfahren (Ausziehen mit kochendem Aether, Ausziehen des getrockneten Opiumrückstandes mit

Wasser, Fällen mit Ammon und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol).

1) Das lange Kochen mit Aether entführt Morphin; noch mehr aber, wenn derselbe irgendwie alkoholhaltig ist;

2) beim Krystallisiren aus Alkohol bleibt ein grosser Theil Morphin gelöst, obwohl die erhaltenen Krystalle sehr rein sind.

Guibourt's Verfahren (Fällen des wässrigen Auszuges mit Ammon, Waschen des Niederschlages mit verdünntem Weingeist, und Lösen desselben in starkem Alkohol, Eintrocknen und Wägen).

1) Beim Waschen wird Morphin mit entführt;

2) beim Fällen bleibt Morphin in Lösung;

3) der getrocknete Rückstand der Alkohollösung enthält Narcotin und Harz.

Schacht's Verfahren (Fällen des mit Thierkohle entfärbten, kalt bereiteten wässrigen Auszuges mit Ammon, Wägen, Ausziehen des Niederschlages mit Aether und Wägen des Trockenrückstandes; Behandeln des in Aether unlöslichen Theils mit Alkohol, Eintrocknen und Wägen, oder einfach Auswaschen mit Wasser und verdünntem Weingeist, Trocknen und Wägen).

1) Die Anwendung des vielen Wassers bedarf nachher einer langen Zeit zum Eindampfen; hierbei wird jedoch Morphium leicht zersetzt; auch die Meconsäure spaltet sich und bewirkt die Entstehung färbender Materien, welche das Morphin unrein machen;

2) Thierkohle bewirkt Verlust an Morphin;

3) beim Eintrocknen der alkoholischen Lösung ist der Rückstand mit Harz und Farbstoff verunreinigt, mithin zu hoch;

4) beim Waschen mit verdünntem Weingeist wird Morphin mit weggeführt;

5) auf das beim Fällen in Lösung bleibende Morphin ist kein Bedacht genommen.

Dieses Verfahren wird vom Verfasser folgendermaassen abgeändert und soll dann gute Resultate geben. Opium wird erst mit Benzin ausgezogen und der getrocknete Opiumrückstand mit kaltem Wasser deplacirt, unter wiederholtem Zurückgiessen des Abgeflossenen, um die Wassermenge möglichst zu beschränken. Zur Reinigung des Alkaloïdes soll, anstatt Thierkohle anzuwenden, in Säure gelöst, neutralisirt und mit Ammon gefällt werden. Die mit Ammon gefällte Flüssigkeit sollte bei der Schacht'schen Methode mit Amylalkohol

geschüttelt werden, um die letzten Spuren des Morphins daraus zu gewinnen.

Merk's Verfahren (Fällen des Wasserauszuges mit Soda unter Anwendung von Wärme, Lösen in Essigsäure, Neutralisiren und Fällen mit Ammon).

1) Alkali und Wärme bewirken eine Zersetzung des Morphins;

2) auf den Verlust bei der Fällung ist keine Rücksicht genommen; dagegen besitzt diese Methode den Vorzug, dass bei der Reinigung Verlust vermieden wird.

Guillermond's Verfahren (Fällen des alkoholischen Auszuges mit Ammon). Die Methode kann nur als eine vergleichende bezeichnet werden, da eine grosse Quantität Morphin gelöst bleibt, der Niederschlag ausserdem Calciummeconat enthält.

Staples's Verfahren (Vermischen eines conc. Opiumaufgusses mit Alkohol und Fällen des Filtrates mit alkoholischer Ammonlösung). Hat dieselben Uebelstände, wie die vorige.

Mohr's Verfahren, welches mit unwesentlicher Abänderung auch von den Verfassern der britt. Pharmacopöe adoptirt worden ist. (Kochen des wässrigen Auszuges mit Kalmilch, Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure, Concentriren, Neutralisiren mit Ammon und Versetzen des Filtrates mit Ammonüberschuss, Trocknen des Niederschlages und Wägen).

1) Die durch die grosse Wassermenge bedingte, anhaltende Ersetzung bei der Concentration bewirkt einen Verlust von Morphin;

2) auf den beim Fällen stets stattfindenden Verlust ist keine Rücksicht genommen.

Verfasser ändert diese Methode ab, wie folgt, und hält sie dann für die beste aller bis jetzt existirenden.

Opium wird erst mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff ausgezogen; der getrocknete Opiumrückstand wird mit gleichem Gewicht Kalk und dem doppelten von Glas oder Bimstein vermischt und mit Wasser deplacirt, unter wiederholtem Zurückgiessen des Abgelaufenen auf die Masse. Der Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, das Filtrat bis auf ca. 15 g. eingedampft und, wenn nöthig, nochmals filtrirt; nun wird Ammon in geringem Ueberschuss zugesetzt und 24 Stunden zum Absetzen hingestellt. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Aether abgewaschen, getrocknet und gewogen; er ist rein weiss, krystallinisch

und völlig löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien. Zugerechnet muss stets ein gewisses Quantum werden, welches in der Fällungsflüssigkeit und dem Waschwasser enthalten bleibt (als Verlust) und durch Behandlung dieser Flüssigkeiten mit Amylalkohol zu ermitteln ist; dieses Quantum dürfte, bei wiederholten Versuchen, in procentische Beziehung zu der Hauptmasse zu bringen und darnach die Rectificirung festzustellen sein.

Folgende Tabelle zeigt die, aus einer langen Versuchsreihe gewonnenen Resultate:

Gepulvertes Opium, lieferte Morphium in Procenten:	Arnoldi	Flückiger	Guibourt	Schacht	Verbessert Schacht	Guillermond	British Pharmacop.	Dasselbe verbessert.
Türkisches	26	9,5	10,2	11,0	12,8	9,8	12,1	13,0
Persisches	15	8,0	9,0	11,0	13,0	8,7	12,3	13,4
Indisches	3	3,0	3,6	4,0	5,2	3,2	4,9	5,6

(*Yearbook of Pharm. 1876.*) *E.*

Pikrinsäure als Reagens auf Blausäure.

Wird ein Pikrat mit einer alkalischen Cyanürlösung in passenden Verhältnissen erhitzt, so entsteht eine prachtvoll rothe Färbung, welche Hlasiwetz der Bildung eines Isopurpurats zuschreibt und diese Verbindung als ein künstliches Murexid betrachtet.

Guyot prüft die Empfindlichkeit dieses Reagens, indem er die zu Vergiftungen geeignetsten Nahrungsmittel mit KCy vermischte. Seine Resultate waren folgende:

1) 1 Centig. Pikrinsäure und 4 Millig. KCy in 11 C.C. dest. Wasser gelöst, gaben noch eine deutliche Reaction.

2) Abgerahmte und gekochte Milch, welche 0,0025 Blausäure à C.C. enthielt, gab eine deutliche Färbung.

3) Wein, welchem 0,002 KCy auf den C.C. und noch weniger zugesetzt, verfärbte sich gelb-orange-röthlich. Eine analoge Färbung gab Bouillon, welche 0,001 KCy enthielt.

Diese Reactionen entstehen mit der Zeit und ohne Anwendung von Wärme.

4) 1 C. C. einer Zuckerlösung, welche 0,01 KCy enthielt, gab, wenn sie mit 9 C. C. destill. Wasser vermischt wurde, eine röthliche Lösung. Weitere Verdünnungen verhinderten die Reaction.

5) 10 C. C. Kaffee, welchen 0,05 g. KCy zugesetzt wurde, gaben die deutliche Reaction.

6) 5 C. C. Urin, welchen 0,0167 enthielt, gab mit ammoniakhaltiger Pikrinsäure sofort beim Erwärmen die charakteristische Färbung.

7) Senf wurde KCy zugesetzt (auf 10 g. 25 centig.) und nach 24stündiger Berührung dest. Wasser zugesetzt, so dass auf 1 g. Senf 10 g. Wasser kommen, gab nach der Filtration mit Pikrinsäure keine rothe Färbung. 4 g. Senf, welche 0,10 KCy enthielten, gaben selbst dann keine rothe Färbung, wenn er mit kochendem Wasser behandelt wurde. Die Reaction der HCy auf Pikrinsäure wird demnach durch den Senf verhindert.

8) 25 C. C. Traubensyrup oder Essig mit 0,50 g. KCy versetzt, gaben deutliche Reaction, selbst bei Verdünnungen von 0,002. In Honig, Salzwasser und Salatölen konnte eine so geringe Menge HCy ebensowohl nachgewiesen werden.

9) Confituren, welche 0,25 KCy auf 10 g. Substanz enthielten, gaben, wenn 1 g. desselben mit dest. Wasser und diese filtrirte Lösung mit Pikrinsäure behandelt wurde, noch eine deutliche Reaction.

1 C. C. Kirschlorbeerwasser mit 20 C. C. Wasser verdünnt, gab eine röthliche Färbung und sagt Verf., die Blausäure komme in diesem Wasser und der Mandelmilch vor, während in dem sogenannten Kirschenwasser keine sei. (*Répertoire de Pharmacie. Mars 1877. p. 176.*) *Bl.*

Ueber Gasanalysen.

Zur Untersuchung der bei der trockenen Destillation sich ergebenden Gasgemenge, speciell des Leuchtgases benutzt Berthelot folgende Methode.

Zunächst werden die accessorischen Gemengtheile bestimmt und zwar der Schwefelwasserstoff durch Kupfersulfat, Kohlensäure durch Kali, der Sauerstoff mit pyrogallussaurem Kali oder Phosphor, Wasserdampf durch Chlorcalcium, der fast immer vorhandene Schwefelkohlenstoffdampf mit Hülfe eines für einen Moment in Alkohol getaucht gewesenen Stückchens

Aetzkali, während der Stickstoff nach einer Verbrennungsanalyse als Rückstand erhalten wird.

Nun wird zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe selbst geschritten und zu diesem Behufe das in der angedeuteten Weise von fremden Bestandtheilen befreite Gas über Quecksilber eine Minute lang mit einem Zwanzigstel seines Volumens gekochter Schwefelsäure in Berührung gelassen. Hierdurch werden diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche mehr als 2 Aequivalente Kohlenstoff enthalten, sofort absorbirt, sei es als Aetherschwefelsäuren oder durch Polymerisationsvorgänge. Hierher gehören also Propylen, Allylen, Butylen, Crotonylen, Diacetylen, Amylen, Valerylen, Hexylen u. s. w. Um die Durchschnittszusammensetzung des absorbirten Gasgemenges zu erfahren, genügt eine Verbrennungsanalyse des ursprünglichen Gases und eine solche des nach eben beschriebener Behandlung mit Schwefelsäure verbliebenen Restes.

Dieser Rest wird nun mit einem Zehntel seines Volumens gekochter Schwefelsäure in einer Flasche eine Stunde lang kräftig geschüttelt, wodurch Acetylen und Aethylen verschwinden, deren Menge durch erneutes Messen des jetzt übrig gebliebenen Gasquantums gefunden wird.

Nunmehr wird durch Berührung mit rauchender Salpetersäure Benzin nebst analogen Körpern entfernt und seine Menge aus der Volumabnahme bestimmt, während man das Kohlenoxyd in dem nach der verlängerten Einwirkung von Schwefelsäure hinterbliebenen Gasreste durch zweimalige Behandlung mit einer sauren Kupferchlorürlösung ermittelt, welche das Kohlenoxyd absorbirt und ein entsprechend verringertes Gasvolumen übrig lässt.

Der so erhaltene Rest endlich, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Zusammensetzung $C^n H^{2n+2}$, wird der Verbrennungsanalyse unterworfen und aus deren Zahlenergebnissen das relative Mengenverhältniss zwischen den beiden genannten Gemengtheilen berechnet. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. pag. 161.*) Dr. *G. V.*

Grisoumeter, um Sumpfgas in Bergwerken zu bestimmen.

Man kann mit einer Sicherheitslampe die schlagenden Wetter der Gruben an der blauen Zone, welche die Flamme

umgiebt, erkennen, wenn 6,7 — 8 % CH^4 in der Atmosphäre vorkommen. Um genauere Bestimmungen zu machen, hat Coquillon 2 Instrumente construirt, welche er Grisoumeter genannt hat. Das eine wird zur Bestimmung des Grubengases in der Grube selbst angewandt, und das andere dient zur Controle.

Beide Apparate stützen sich auf die Thatsache, dass H oder irgend eine seiner Kohlenstoffverbindungen in gasförmigem Zustande in Gegenwart von O und eines weissglühenden Palladiumfadens vollständig verbrannt wird, unter Bildung von H^2O und CO^2. Eine passende Graduirung des Instrumentes giebt die Kohlenstoffmenge an. Ebenso verbrennt jede sauerstoffhaltige Verbindung in gas- oder dampfförmigem Zustande in Gegenwart von H und eines weissglühenden Palladiumfadens vollständig, woraus hervorgeht, dass der Palladiumfaden nicht allein zur Bestimmung der Carbüre, sondern auch anderer Gase angewandt und dass in Folge dessen der elektrische Funken in dem Eudiometer durch denselben vortheilhaft ersetzt werden kann.

Zahlreiche Fragen, welche sich auf das Entladen der schlagenden Wetter beziehen, glaubt Verf. mit diesen Instrumenten beantworten zu können, z. B. den Einfluss des Barometerdruckes auf das Entladen des Gases; die Vertheilung des Gases an verschiedene Stellen des Stollens oder des Lagers. (*Répertoire de Pharmacie. Mars 1877. pag. 168.*)
Bl.

Scheinbar anomale Zersetzungen durch Kohlensäure.

Fr. Mohr constatirte auf's Neue das Déplacirungsvermögen der Kohlensäure, gegenüber stärkeren Säuren, wie Essigsäure in Zink-, Baryt- und Bleisalzen; Chromsäure im Kaliummonochromat; Borsäure, Phosphorsäure und Weinsäure gebunden an Alkalien. Als Neptunist, oder besser Metamorphist der strengsten Observanz folgert er hieraus nicht nur die Mitwirkung der Kohlensäure bei Entstehung der gemeinhin als „metamorphische“ bezeichneten Schichten, sondern lässt auch durchblicken, dass die Zerlegungserscheinungen Rückbildungen veranlassen möchten bis zur Wiederfertigstellung selbst von Granit. Er schliesst seine Betrachtungen mit dem Satze: „Hier bewirkt die Zeit, was die stärksten Affinitäten nicht vermögen“, einem Satze, dem man in dieser Form und Allgemeinheit nicht zustimmen kann. (*Ann. Chem. u. Ph. 183. 2, 3. p. 286.*)
C. E.

Quantitative Bestimmung von Niederschlägen ohne Auswaschen und Trocknen derselben.

R. Popper veröffentlicht hierüber Nachstehendes:

Es ist bekannt, dass, wenn man einen aus einer Lösung gefällten Niederschlag durch Auswaschen von dieser Lösung befreit, ihn hierauf vom Filter in ein Pyknometer spült, dieses mit Wasser füllt und wägt, das Gewicht des Niederschlags berechnet werden kann. Dieses Verfahren gewährt jedoch keine grossen Vortheile, indem dasselbe vor dem gewöhnlichen nur den Vorzug hat, dass man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag nicht erst zu trocknen braucht. Spült man jedoch den Niederschlag mit derselben Flüssigkeit ins Pyknometer, mit der er ausgefällt ist, so lässt sich sein Gewicht sehr gut berechnen, sobald man nur, ausser dem durch einen Fundamentalversuch festgestellten spec. Gewicht desselben, auch das specifische Gewicht der Lösung kennt, was sich durch eine einzige Wägung finden lässt. Zur Ausführung der entsprechenden Versuche wurde Thonerdeniederschlag gewählt, weil bei diesem ein Ersparen des Auswaschens doch gewiss wünschenswerth ist. Die gefundenen Zahlen für Thonerde im Alaun sind 10,73, 10,67, 10,70 und 10,59 statt des gewichtsanalytisch bestimmten Mittelwerthes 10,72.

Alle bei Anwendung von Pyknometern gebräuchlichen Vorsichtsmaassregeln müssen natürlich auf das Genaueste innegehalten werden. Es ist besonders hervorzuheben, dass man nicht ein Pyknometer anwende, welches einen Hals mit gekrümmtem Rande besitzt, sondern dass derselbe glatt abgeschliffen sei. (*Zeitschrift f. analyt. Chem. 1877. 2. Heft.*)

Dr. *E. G.*

Untersuchung von Hydraten nach der sogenannten Zeitmethode.

Hannag hat den Gewichtsverlust bestimmt, den gewisse Hydrate oder wasserhaltige Salze erleiden, wenn man sie in einem Liebig'schen Trockenrohr einem Luftstrome von verschiedener Temperatur aussetzt. Gewöhnlich geben die Hydrate mehr oder weniger schnell Wasser ab bis zu einem gewissen Punkte, wo der Gewichtsverlust sich verlangsamt; dann tritt wiederum eine Beschleunigung ein u. s. f.

Diese Veränderungen im Gewichtsverlust verrathen die Bildung und das Vorhandensein verschiedener niedrigerer Hydrate, die man bisher nicht kannte. Schwefelsaure Magnesia verlor bei 100° in 5 Minuten 8,36 Procent = $MgSO^4, 6H^2O$, dann wurde der Verlust ziemlich gleichmässig, bis er in 45 Minuten auf 29 — 30 Procent gestiegen war und $MgSO^4, 3H^2O$ sich gebildet hatte. Dann verlangsamte sich der Gewichtsverlust bis zur Bildung von $MgSO^4, 2H^2O$ und wurde plötzlich sehr langsam, bis der Rückstand = $MgSO^4, H^2O$ war. Schwefelsaures Natron, Zink und Eisenoxydul, Chlorcalcium und Chlorstrontium zeigten bei der Untersuchung ein ähnliches Verhalten. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 361. May 1877. p. 974.*) *Wp.*

Analyse der gemischten Schwefelverbindungen.

Delachanal und Mermet veröffentlichen ein Verfahren, vermittelst dessen man den Schwefel in einem Gemenge bestimmen kann, das die verschiedenartigsten Schwefelverbindungen enthält. Dieses Verfahren, welches in sehr geistreich ausgedachter Weise jeden Vortheil der directen und indirecten Analyse ausnützt, ermöglicht es z. B. in einem alkalischen Sulfocarbonat, das gleichzeitig Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäure, unterschweflige Säure, Einfachschwefelalkali und überschüssigen Schwefel enthält, nicht nur den Gesammtschwefel, sondern auch das Verhältniss der einzelnen Schwefelverbindungen quantitativ zu bestimmen.

Es wird zu diesem Zwecke zuerst der Gesammtschwefel bestimmt, indem man das Gemisch mit unterbromigsaurem Kali oxydirt, die dabei entstehende Schwefelsäure durch Baryt fällt und als Baryumsulfat wägt. Das Kaliumhypobromit ist ein sehr energisches Oxydationsmittel auf nassem Wege, was schon daraus hervorgeht, dass es nicht nur freien Schwefel, sondern auch sogar den Schwefel des Schwefelkohlenstoffs zu Schwefelsäure oxydirt.

Um bei den Bestimmungen der übrigen Schwefelverbindungen die durch häufige Wägungen und den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs während der Untersuchung bedingten Fehler möglichst zu beseitigen, lassen die Verfasser eine Lösung von bestimmtem Gehalte z. B. 10 g. im Liter anfertigen und beziehen die Resultate alle auf diese Lösung.

Hat man den Gesammtschwefel ermittelt, so versetzt man ein bestimmtes Volum der obigen Lösung mit einem

Ueberschusse von möglichst neutraler Kupferchlorürlösung. Hierdurch entsteht ein voluminöser Niederschlag von Schwefelkupfer und Kupfersulfocarbonat, der noch Schwefel einschliesst. Beim Erwärmen der Flüssigkeit mit dem Niederschlag zersetzt sich das Kupfersulfocarbonat und der ganze Schwefelkohlenstoff wird ausgetrieben. Ist dieses gründlich geschehen, so macht man die Flüssigkeit mit Kali alkalisch und kocht, bis der Schwefel gelöst ist, worauf man heiss Kaliumhypobromit zusetzt und, nachdem man das ausgefällte Kupferoxyd vermittelst Salzsäure gelöst hat, die entstandenen Sulfate durch Baryt fällt. Durch Subtraction des hiernach berechneten Schwefels von dem gesammten Schwefel erhält man die Menge, die als Schwefelkohlenstoff vorhanden war.

Die Schwefelsäure wird direct nach der gewöhnlichen Methode mit Baryt gefällt und als Baryumsulfat gewogen.

Das Hyposulfit wird in der ursprünglichen Lösung jodometrisch bestimmt, nur muss man zu diesem Zwecke die Schwefelalkalien, die ebenfalls gegen Jod reagiren, vermittelst Zinksulfat ausfällen. Zu dem Filtrat hiervon setzt man einfach etwas Stärkelösung und titrirt mit einer Jodlösung von bekanntem Jodgehalt, bis Bläuung eintritt; das verbrauchte Jod wird nun in Hyposulfit umgerechnet.

Hierauf wird noch der als Sulfid vorhandene Schwefel durch Titriren der ursprünglichen Lösung mit Jod und Subtraction des für Hyposulfit ermittelten Werthes bestimmt.

Wenn man auf dem angegebenen Wege die sämmtlichen Schwefelmengen in den Verbindungen ermittelt hat, so erhält man durch Subtraction der Summe der einzelnen Mengen von dem zuerst bestimmten Gesammtschwefel den im freien Zustande resp. in den Schwefelalkalien über das Monosulfid hinaus enthaltenen Schwefel. (*Annales de Chimie et de Physique. V. Série. Tome XII. pag. 88—110.*) Dr. *E. H.*

Gallusgerbsäure, ein Reagens auf Ammon.

Huger warnt vor Irrthümern, welche mit obigem Reagens vorkommen können. Dasselbe fällt nicht allein die meisten Alkaloïde, sondern auch in neutralen Lösungen die Ammonsalze mit schwachen Säuren. (*Pharm. Centralhalle. Jahrg. XVIII. pag. 129.*) *C. Sch.*

Diphenylamin als Reagens auf Salpeter- und salpetrige Säure.

Das Diphenylamin ist gleich Anilin, in welchem ein Atom H durch 1 At. Phenyl = C^6H^5 ersetzt worden. Man bewirkt diese Substitution u. A., indem man salzsaures Anilin mit Phenol und rauchender Salzsäure erhitzt. Um diese Base als Reagens auf die obgenannten Säuren anzuwenden, bringt man nach Martin so viel wie ein Senfkorn in ein Probeglas, tröpfelt concentrirte Schwefelsäure und dann einige Tropfen Wasser darauf, das, indem es sich mit der Schwefelsäure erhitzt, zugleich die Verbindung der Säure mit dem Diphenylamin bewirkt. Darnach wird die zu prüfende Flüssigkeit vorsichtig darüber geschichtet, wonach an der Berührungsfläche beider Liquida eine blaue, bei viel Salpetersäure fast schwarze Zone erscheint. Noch bei 10,000facher Verdünnung tritt diese Reaction ganz deutlich hervor. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 378. Septbr. 1877. p. 229.*) *Wp.*

C. Bücherschau.

Die allgemeinsten chemischen Formeln: Ihre Entwickelung und Anwendung zur Ableitung chemischer Verbindungen. Von Dr. C. Willgerodt, Docent der Chemie an der Univ. Freiburg im Brg. Heidelberg. C. Winter's Universitätsbuchhandlung 1878. VIII. 208 Seit. Preis 5 Mark.

Im ersten Haupttheile dieses Werkes werden zunächst die allgemeinsten chemischen Kernformeln auf Grund der zwischen den Atomen herrschenden Bindung entwickelt und weiter die Beziehungen, welche zwischen Kernvalenz, Atomwerthigkeit, Atomzahl und Atombindung stattfinden, durch einfache Gleichungen gegeben. Die solchermaassen festgestellten allgemeinen Kernformeln werden im zweiten Haupttheile durch Anlagerung der Atome heterogener Elemente in die allgemeinsten Molekularformeln übergeführt. Der dritte Haupttheil der Schrift beschäftigt sich mit der Ableitung der chemischen Verbindungen von den gewonnenen allgemeinen Formeln. Hier ist hervorzuheben, dass Verf. zeigt und betont, dass die Reihen chemischer Verbindungen, die unsere jetzige Theorie voraussieht, bei den Elementen der anorganischen Chemie gar nicht oder doch höchst untergeordnet auftreten. Die Chemiker nehmen in den Verbindungen der anorganischen Chemie zwischen den zu Grunde liegenden Atomen fast durchgehends o-fache, d. h. keine Bindung an. Dadurch unterscheidet

sich die Construction der anorganischen Verbindungen von denen der organischen.

Die chemischen Verbindungen werden unter zweierlei Gesichtspunkten, nemlich unter der Annahme der Plurivalenz der Elemente und zweitens unter Annahme einer constanten Werthigkeit derselben abgeleitet.

Als Haupteintheilungsprincip für die Verbindungen eines Elementes wird die wechselnde Werthigkeit seiner Atome angesehen; so werden z. B. die Verbindungen ein-, drei-, fünf- und siebenwerthigen Chlors unterschieden.

In allen Formeln ist der Ausgleich der Valenzen heterogener Atome vorzüglich betont durch Angabe der Atomzahl und Werthigkeit. Die Abstammung der Specialformeln von der allgemeinsten Formel wird durch die bei jedem Element vorausgeschickte allgemeine Formel angedeutet.

Ganz besondere Sorgfalt ist auf die Ableitung der organischen Verbindungen gelegt. Zunächst werden die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinsten Formel abgeleitet und auf diese werden dann alle übrigen Formeln zurückgeführt. Als höchstes Eintheilungsprincip wird bei den Kohlenstoffverbindungen der Bindungsgrad der Kohlenstoffatome angesehen, wodurch folgende Abschnitte erhalten werden: Verbindungen (n — 1)-facher, n-facher, (n + 1)-facher . . . . ¼ (7 n — 6)-facher Kohlenstoffbindung.

Weiter aber sind auch die organischen Verbindungen nach der Zahl der Kohlenstoffkerne geordnet und es sind für solche Verbindungen, wie die Aether, neue allgemeine Formeln geschaffen, deren Werth nicht zu verkennen ist. So werden durch eine und dieselbe Formel die sämmtlichen Aether der Kohlenwasserstoffe gleichartiger Bindung zusammengefasst; weiter ist Verf. im Stande mit Zugrundelegung der Kernzahl organischer Reste von einer Formel alle diejenigen Verbindungen abzuleiten, in denen organische Reste gleichgradiger Kohlenstoffbindung an fremdartige Elemente (Metalle und Metalloïde) treten.

Am Schlusse seiner Schrift giebt Verf. einen Anhang, worin er zu zeigen sucht, dass die jetzige Werthigkeitshypothese nicht zu befriedigen vermöge, da dieselbe an der unhaltbaren Annahme fusse, dass die Atome einwerthiger Elemente nicht mit einander in kraftaufhebender Verbindung ständen. Mit Zuhülfenahme der Condensationen versucht er die Atome aller Elemente als gleichwerthig (u. z. einwerthig) anzunehmen. Diese Annahme wird zu begründen und durch graphische Darstellungen klar zu machen gesucht.

Da dieses Werk dem angehenden Chemiker Gelegenheit bietet, sich in der Ableitung allgemeiner, so wie in der Construction der Specialformeln zu üben; da es weiter selbst dem Geübteren als Nachschlagebuch dienen kann und für die Systematik chemischer Verbindungen das Seine beitragen wird, so ist das Buch zu empfehlen.

April 1878. *M. D. Wasowicz.*

Glaubensbekenntniss eines modernen Naturforschers. 2. Aufl. Berlin, Elwin Staude.

Der anonyme Verfasser versteht unter Glaubensbekenntniss eher Wissensbekenntniss, indem er den Glauben als von dem jeweiligen Stande unseres Wissens abhängig hinstellt.

Wie Häckel in seinem in der 50. Versammlung der Naturforscher und Aerzte zu München gehaltenen Vortrage, verlangt er daher, dass Kirche und Schule sich den so gewonnenen Resultaten rechtzeitig anpassen, um nicht damit in Widerspruch zu gerathen.

Wesentlich versucht er in dem 31 Seiten umfassenden Opus, die aus dem Hauptergebniss der neuern Forschung gewonnenen höchsten und allgemeinsten Ideen in klarer Betrachtung darzustellen. Die Idee eines persönlichen Gottes findet er mit Häckel der jetzigen Geistesentwickelung nicht mehr entsprechend und viel erhabener diejenige Gottesvorstellung, welche Gottes Geist und Kraft in allen Erscheinungen ohne Ausnahme erblickt. — Die Vorstellung von der Einheit Gottes in der Natur. — Ebenso unannehmbar und mit unsern Anschauungen über Naturgesetze nicht übereinstimmend, findet er die Erschaffung der Welt gleichsam aus Nichts.

Die Darstellung ist mit zahlreichen Citaten von Autoritäten auf dem Gebiete der Naturwissenschaften geschmückt und wird darum schon Jederman zusagen, auch wenn er, sei es vom philosophischen Standpunkte aus, sei es vom rein menschlichen, diese Ansichten nicht zu theilen vermöchte.

Jena. Dr. *Emil Pfeiffer.*

Elsner's chemisch-technische Mittheilungen, fortgeführt von Dr. Fritz Elsner, die Jahre 1876—1877. Berlin, Verlag von Julius Springer.

Die Fortsetzung der schon früher oft besprochenen technischen Mittheilungen, hat in gewohnter Form Dr. F. Elsner übernommen. Leider sind in diesem Hefte sehr viele, oft sinnentstellende Druckfehler z. B.:

Seite 72. Zeile 9 von oben: Leuchtöle 28—85 pCt. statt 28 bis 35 pCt.

Seite 80. Zeile 20 von unten: das Terpentin statt: der Terpentin.

Seite 93. Zeile 6 von oben: neben dem Glaskolben gesetzt statt: neben den.

Seite 94. Zeile von unten: in welchem statt: in welchen.

Seite 103. Zeile 9 von oben: $= 2 Na^2 SiO^3$ statt: $= 2 Na^2 SiO^2$.

Seite 103. Zeile 6 von unten: durch Schmelzen eines Glassalzes statt: Glassatzes.

Seite 114. Zeile 5 von unten: erwärmten Luft statt: erwärmter Luft.

Seite 132. Zeile 8 von oben: mit einer Abtrocknung von Fucus statt: mit einer Abkochung.

Seite 143. Zeile 17 von unten: 24 Stunden bei Säure gestellt statt: bei Seite gestellt.

Seite 160. Zeile 5 von oben: von den Holzkochern abgelasenen Dampf statt: abgelassenen oder abgeblasenen.

Seite 187. Zeile 1 bis 9 von unten: In der Vorschrift für Glycerin-Kupferlösung geschieht des Glycerins gar keine Erwähnung.

Seite 189. Zeile 7 von oben: heissen Seite statt Seife.

Seite 216. Zeile 2 von unten: ebenso gelangt die Abscheidung statt: gelang oder gelingt.

Seite 229. Zeile 3 von unten: Ihr Hauptvortheil liegt in der Umgebung der Schmelzöfen statt: Umgehung der Schmelzöfen.

Seite 237. Zeile 9 von unten: Nach der Schönung ist jeder ein etwas matt statt: jeder Wein.

Seite 243. Zeile 4 von oben: Alcool de Meuthe statt: Alcool de Menthe.

Von komischem Effecte sind die auf Seite 132, 143 und 229 gerügten Druckfehler.

Trotz alledem finden sich in dem Heftchen doch eine ganze Anzahl recht guter und practisch nützlicher Arbeiten zusammengetragen, so über: Werthvergleichung der Betriebskräfte für kleine Gewerke, über Bronzefarben, Galvanismus, Farbstoffe und Färberei, Erdwachs, Fussböden, Gährung, Rohglasmasse, Holzmöbel durch Biegen, Imitation von Horn und Elfenbein, Kunstbutter, Leder und die Kunstproducte desselben, Legirungen, Leimfabrikation in Amerika, Darstellung von Lithium, Caesium, Rubidium aus dem Lepidolith, Papier und Papierfarben, Parfümerien, Fabrikation der Schlackenwolle, Färben der Seide, Holzstoffseife in Vergleich mit gewöhnlichen sogenannten gefüllten Seifen, Silberextraction, Austrocknen der Gebäude, wasserdichte Stoffe, Wasserglas, Wein, Ziegel, Wasserleitungsröhren.

Jena. Dr. *Emil Pfeiffer*.

„Jahrbuch der Erfindungen“, herausgegeben v. H. Gretschel und G. Wunder. Dreizehnter Jahrgang. 1877. Leipzig, Verlag von Quandt & Händel.

Das vorliegende „Jahrbuch der Erfindungen“ hat es sich zur Aufgabe gestellt, durch alljährliche Uebersichten die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der Physik und Chemie, Technologie und Mechanik, sowie Astronomie und Meteorologie darzulegen.

Der Vortheil einer solchen Jahresübersicht, gegenüber dem Studium der einschlägigen Fachzeitschriften liegt schon in der, am Ende eines gewissen Zeitabschnitts, viel leichtern Sichtung des für jeden dieser Zweige immer noch sehr umfangreichen Materials klar zu Tage.

Es finden sich die Angaben über die neuentdeckten Planeten, die veränderlichen Sterne, die Meteoriten, ihren Gehalt an festen und gasförmigen Kohlenstoffverbindungen und ihren immer mehr zur Gewissheit werdenden Zusammenhang mit den Planeten, Planetoïden und Cometen, die Berechnungen über die Gestalt unserer Erde, die Temperatur an der Oberfläche der Sonne oder die mehr als wahrscheinlichen Beziehungen der Sonnenfleckenperiode zu der Periodicität unserer Gewitter, die ihrerseits sich wiederum mit dem Nordlichte zu compensiren scheinen.

Auf dem Gebiete der Physik bringt das Werkchen ebenfalls reichen Stoff an Beobachtungen, sowie neuen oder verbesserten Apparaten; über Fluorescenz, Brechung des Lichts, Spectralanalyse, die man mehr und mehr auch einer quantitativen Anwendung zuzuführen bemüht ist. Von Apparaten ist das gradsichtige Taschenspectroscop von Adam Hilger, sowie das vereinfachte Saccharimeter von Laurent beschrieben. Die Wärmelehre bringt die Beschreibung des Glatzel'schen Apparates zur Messung der Ausdehnung der verschiedensten Körper durch die Wärme

nebst Resultaten seiner Anwendung auf verschiedene Holzarten, auch eine Modification des Bunsen'schen Eiscalorimeters.

In den weiteren Abschnitten findet namentlich auch die technische Chemie reiches Material in den Aufsätzen über die von Winkler empfohlene Methode der Fabrikation von Schwefelsäureanhydrit; über die Prüfung des Nutzeffects von Feueranlagen durch Temperaturmessungen und Analyse der Rauchgase nach vereinfachter Methode; über den Arsengehalt von Tapeten, deren Nuancen man bisher für frei von Arsen hielt, sowie über den von Reichardt nachgewiesenen Gehalt von Arsen in den gewöhnlich für unschädlich gehaltenen Lackfarben; über Fabrikation der neuerdings als Antichlor empfohlenen salpetrigsauren Alkalien, über Presshartglas, Milchglas und eine Glasrohmasse, die den Weg zur Verwerthung der im Gyps enthaltenen Schwefelsäure bieten soll, über neuere Kalköfen, von denen namentlich der Bock'sche Canalofen eine grosse Zukunft zu haben scheint, über Extraction von Silbererzen durch unterschwefligsauren Kalk u. s. w.

Endlich folgt eine längere Abhandlung über die Baeyers Phtalsäurefarbstoffe, die bei ihrer voraussichtlichen Vielfältigkeit wohl noch berufen sind, den Anilinfarbstoffen eine kräftige Concurrenz zu machen, und vielleicht über die Natur der in den Farbehölzern vorhandenen Farbstoffe Aufschluss geben werden.

Die Nekrologe von einem halben Hundert Männern der Wissenschaft, die der Tod im Jahre 1876 entrissen, bilden den Schluss des Bändchens, dessen handliche Form und klarer Druck angenehm berührt.

Jena. Dr. *Emil Pfeiffer.*

Taschenbuch der Nahrungs- und Genussmittel-Lehre. Mit besonderer Berücksichtigung der Verderbnisse, Verunreinigungen und Verfälschungen nach eignen Erfahrungen für Jedermann leicht fasslich dargestellt von G. C. Wittstein. Nördlingen. Verlag der C. H. Beck'schen Buchhandlung 1878. Preis 2 M. 25 Pf.

Im vorliegenden Taschenbuche ist Wittstein bestrebt, ein Werkchen zu liefern, das sich Eingang in jedes Haus verschaffen kann, und dem Publikum genauen Einblick verschafft, womit die Verfälschung der einzelnen Gegenstände möglich sei.

Wird bei einem Gegenstande, nach Durchlesung des dazu gehörenden Artikels, der Verdacht einer Fälschung nicht gehoben, sondern verstärkt, dann ist es Pflicht des Publikums, sich mit dem fraglichen Gegenstande zu einem Sachverständigen zu begeben und diesen zu veranlassen, eine chemische oder physikalische Untersuchung zu stellen.

Die Eintheilung ist eine alphabetisch geordnete, und umschliesst wohl Alles, was der Mensch zum täglichen Leben bedarf, zugleich auch auf die Luxusgegenstände die nöthige Rücksicht nehmend.

Hinsichtlich der Methoden ist die Litteratur sehr genau berücksichtigt, aber auch sehr vervollständigt durch die reichen Erfahrungen des Verfassers.

Bei Bier sind die neueren Beobachtungen von Reichardt über die leicht ausführbare mikroskopische Prüfung noch nicht aufgenommen; die-

selben geben rasch sehr wünschenswerthe Aufschlüsse und erleichtern wesentlich die Beurtheilung.

Bei mit Anilinroth (Fuchsin) gefärbten Würsten ist eine Untersuchung auf Arsen jedenfalls angerathen. Ob, wie Wittstein angiebt, das Fuchsin, arsenfrei, vollständig unschädlich und als Färbemittel bei Wurst, Fruchtsäften, Wein, Zuckerwaare zu gestatten ist, ist wohl noch nicht entschieden.

Bei Untersuchung des Mehls auf Mineralstoffe giebt Wittstein als schnelle Methode die Ausschüttelung mit Chloroform an. Ein Veraschen von einigen Gramm Mehl in einem Platin- oder Porzellantiegel giebt jedoch, wenn die Asche 1% nicht übersteigt, schnelle und sichere Resultate, und ist diese Methode unbedingt der Schüttelmethode vorzuziehen.

Die zahlreichen Versuche die der Verfasser zur Beurtheilung der Milch vorgenommen, haben denselben zu dem Resultate gebracht, dass die Prüfung der Milch mittelst des Aräometers eine richtige Beurtheilung der Güte derselben nicht gestatte, als einzig richtige Methode schlägt er vor:

„Die Milch 12 Stunden lang in einem graduirten Cylinder der Ruhe zu überlassen, und die dann ausgeschiedene Rahmmenge abzulesen".

Eine abgerahmte Milch verwirft der Verfasser nicht, wohl aber hält er es ganz richtig für Betrug, wenn solche als reine Milch verkauft wird, der Preis für solche Milch soll dem entsprechend ein niederer sein, als für gute nicht abgerahmte Kuhmilch.

So wird sich das Buch mit seinen vielen Vorzügen bald Eingang in die verschiedensten Kreise der Gesellschaft verschaffen, theils weil sich Jedermann gern Aufklärung über die in jetziger Zeit so viel besprochene Nahrungsmittelfrage verschaffen will, theils weil es durch seine practischen Methoden jedem Apotheker, Arzte und Chemiker ein willkommenes Handbuch sein wird.

Jena. *C. Stöhr.*

Berichtigung.

Seite 26 dieses Bandes in der Arbeit von F. Schrage muss es Zeile 2 von oben Chloride, statt Chlorate heissen und ebenso S. 28. Z. 10 v. o.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

10. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

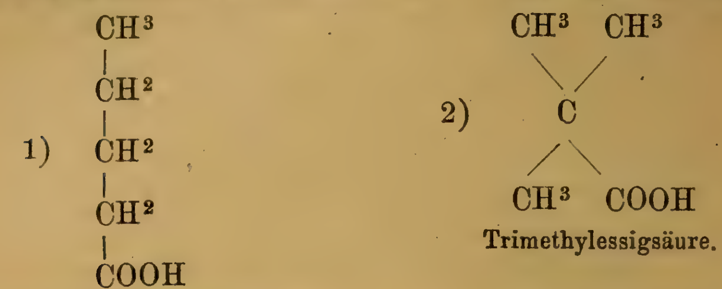
Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

Von Professor Dr. Ernst Schmidt.

I. Ueber einige Salze der inactiven Valeriansäure (Isobutylameisensäure).

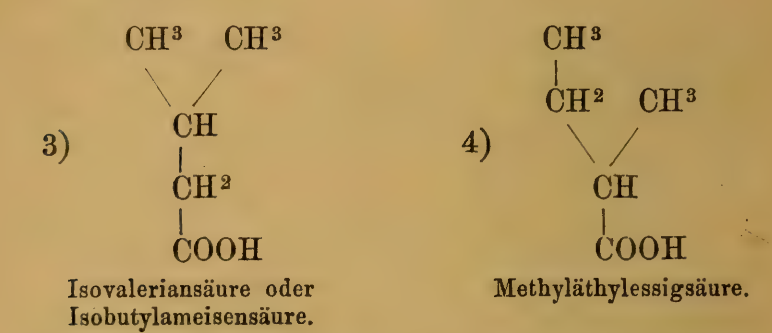
Obschon die Valeriansäure als das Product des pflanzlichen und thierischen Stoffwechsels die Aufmerksamkeit der Chemiker schon seit geraumer Zeit auf sich gezogen hat und sie in Folge dessen häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen war, so konnte man doch die Kenntniss derselben bis zur neuesten Zeit nur als eine sehr unvollkommene bezeichnen. In der ziemlich umfangreichen Literatur, welche sich im Laufe der Jahre über diese Säure angesammelt hat, finden sich die widersprechendsten Angaben, sowohl über die Säure selbst, als noch mehr über ihre Salze und sonstigen Abkömmlinge. Es findet diese Erscheinung in dem Umstande eine Erklärung, dass die Untersuchungen in dieser Richtung meistens zu einer Zeit ausgeführt wurden, wo man von der Möglichkeit der verschiedenen isomeren Valeriansäuren noch keine Kenntniss hatte, wo man die Unterschiede in den Säuren verschiedenen Ursprungs wohl auf verschiedene Versuchsbedingungen zurückführte, nicht aber daran dachte, dass dieselben in der verschiedenen Constitution der betreffenden Säuren begründet sein könnte.

Nach unseren heutigen theoretischen Ansichten kann es nur vier isomere Valeriansäuren, $C^5H^{10}O^2$ geben, nämlich:



1) normale Valeriansäure oder Sentylsäure.

2) Trimethylessigsäure.



3) Isovaleriansäure oder Isobutylameisensäure.

4) Methyläthylessigsäure.

Von diesen vier Säuren ist die normale Valeriansäure oder Sentylsäure und die Trimethylessigsäure bisher nur auf künstlichem Wege dargestellt worden, wogegen die Isovaleriansäure oder Isobutylameisensäure, d. h. Ameisensäure, H | COOH, in der ein Atom Wasserstoff durch Isobutyl, (CH^3 CH^3 / CH | CH^2 |), ersetzt ist und mit Wahrscheinlichkeit auch die Methyläthylessigsäure, d. h. Essigsäure, CHH^2, | COOH in der ja ein Atom Wasserstoff durch Methyl, CH^3 | und durch Aethyl, CH^3, | CH^2 |

ersetzt ist, als Producte des pflanzlichen und thierischen Stoffwechsels sich farbig gebildet in der Natur finden. Die Valeriansäure, welche im Laufe der Zeit als solche oder in Gestalt von Salzen eine arzneiliche Anwendung gefunden hat, wurde entweder aus der Baldrianwurzel durch Destillation mit Wasserdämpfen oder wie jetzt hauptsächlich üblich, durch Oxydation des Amylalkohols bereitet.

Aus den schönen Untersuchungen von Erlenmeyer und Hell[1] über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs, welche in eingehender Weise zeigen, dass die in der Literatur angedeuteten Unterschiede in den Eigenschaften der Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs, nicht, wie Berzelius meinte, in verschiedenen Versuchsbedingungen, sondern in der verschiedenen Constitution der betreffenden Säuren ihre Ursache haben, geht jedoch hervor, dass die Valeriansäure aus der Baldrianwurzel neben Ameisensäure, Essigsäure und einer Säure von dem Siedepunkte 180—185° — die gewöhnliche Valeriansäure findet in wasserfreiem Zustande bei 175° — noch zwei Säuren von der Zusammensetzung $C^5H^{10}O^2$ in wechselnden Mengenverhältnissen enthält.

Von diesen beiden Valeriansäuren ist die eine optisch inactiv und mit der Isobutylameisensäure (Isovaleriansäure) zu identificiren, die andern dagegen optisch activ — rechts drehend — und zwar ist letztere nach Erlenmeyer und Hell, unter der Voraussetzung, dass diese active Säure in der That aus chemischen Molecülen von der Grösse $C^5H^{10}O^2$ besteht und sie eine gewöhnliche Carbonsäure ist, als Methyläthylessigsäure anzusprechen.

Aehnliche Verhältnisse finden sich bei der Valeriansäure, welche durch Oxydation aus Amylalkohol bereitet wird. Nach den Untersuchungen von Pasteur besteht der Amylalkohol, welcher ja bekanntlich den Hauptbestandtheil des Fuselöls ausmacht, aus zwei isomeren Alkoholen, von denen der eine optisch inactiv, der andere optisch activ — links drehend — ist, Alkohole, welche in Gestalt ihrer ätherschwefelsauren

1) Annal. 160, 264.

Baryumverbindungen von einander zu trennen sind. Wird dieses Gemisch aus jenen beiden Alkoholen mittelst rothem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung, wie es zur Umwandlung in Valeriansäure üblich ist, behandelt, so liefert jener inactive Antheil nach den Untersuchungen von Erlenmeyer und Hell inactive Valeriansäure, welche identisch mit der Isobutylameisensäure ist, der active, links drehende Antheil dagegen optisch active, rechtsdrehende Säure, deren Baryumsalz sich durch grössere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und die unter oben erörterten Voraussetzungen als Methyläthylessigsäure anzusprechen ist. Es besteht also auch diese, für gewöhnlich im Gebrauch befindliche Valeriansäure aus zwei Säuren, von denen die inactive den überwiegendsten Antheil — bisweilen besteht die Säure sogar fast ganz daraus, — die optisch active der Menge nach mehr in den Hintergrund tritt. Es müssen daher die aus diesen Valeriansäuren bereiteten Salze, wenn man absieht von der Ameisensäure, Essigsäure und der höher siedenden Säure, welche, wie oben erörtert, stets in der aus Baldrianwurzel bereiteten Valeriansäure vorhanden sind und welche neben Buttersäure sich zuweilen auch in der aus Amylalkohol bereiteten Valeriansäure finden, — wenn selbiger vor der Oxydation nicht genügend von Aethyl-, Butyl- und sonstigen Alkoholen befreit war, — stets ein Gemisch aus isobutylameisensaurem — inactivem valeriansaurem — und methyläthylessigsaurem — optisch activem valeriansaurem — Salz in wechselnden Mengenverhältnissen sein und erklären sich aus diesem Umstande die widersprechenden Angaben, welche sich in der Literatur über die valeriansauren Salze finden.

Unter diesen Umständen schien es nicht ohne Interesse, von der reinen inactiven Valeriansäure, welche den überwiegendsten Antheil der käuflichen Valeriansäure ausmacht, ja aus dem sie unter Umständen nahezu vollständig bestehen kann, einige charakteristische Salze zu bereiten, um somehr als bisher nur der Aethyläther derselben, sowie das Baryum- und Silbersalz davon dargestellt waren. Ich habe dies in

Gemeinschaft mit Herrn Dr. Rudolf Sachtleben ausgeführt, gelegentlich einer Untersuchung, welche im Wesentlichen bezweckte, von der Isobutylameisensäure — inactiven Valeriansäure — zu einer Säure von der Zusammensetzung der Angelicasäure zu gelangen. (*S. Annal. d. Chem.*)

Darstellung der inactiven Valeriansäure (Isobutylameisensäure).

Der Aether dieser Säure ist zuerst von Frankland und Duppa [1]) erhalten worden bei der Einwirkung von Natrium und Isopropyljodür auf Essigäther. Später haben Erlenmeyer und Hell [2]) in ihren schönen Arbeiten über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs die Säure aus dem Isobutylalkohol dargestellt. Da dieses Verfahren eine reichlichere Ausbeute als jenes von Frankland und Duppa angewendete zu liefern versprach, so haben wir dasselbe, mit einigen kleinen Abänderungen in der Ausführung, zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säuren benutzt. Der hierzu verwendete Isobutylalkohol war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen; seine Reinheit documentirte sich durch den constanten Siedepunkt von 107—108°. Derselbe wurde zunächst nach den Angaben von Wurtz in das Jodür übergeführt, indem jedesmal 300,0 Jod mit 200,0 Isobutylalkohol und wenig Wasser in einem gut gekühlten Kolben zusammengebracht und dann allmählig 30,0 gewöhnlicher Phosphor in kleinen Portionen eingetragen wurde. Im Anfang bewirkt jedes Stückchen Phosphor eine lebhafte Reaction, die häufig von Feuererscheinung begleitet ist, ist dagegen erst etwa ein Drittel von dem anzuwendenden Phosphor zugesetzt, so findet in der Kälte keine merkliche Einwirkung mehr statt und man kann daher jetzt mit dem Eintragen des Phosphors schneller vorwärts schreiten. Nach Beendigung dieser Operation bringt man die von noch unverändertem Jod tief braun gefärbte Flüssigkeit auf ein Wasserbad, um sie am Rückflusskühler mässig zu erwärmen. Hierdurch findet von Neuem eine heftige Einwirkung statt, wodurch die Temperatur der Flüssigkeit sich

1) Annal. 145, 80. 1) Annal. 160, 264.

in einem solchen Maasse erhöht, dass dieselbe in lebhaftes Sieden geräth, während Ströme von Jodwasserstoff entweichen. Hat diese stürmische Entwicklung von Jodwasserstoff aufgehört, so erwärmt man die Flüssigkeit noch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, bis eine vollständige Entfärbung derselben eingetreten ist, fügt dann Wasser hinzu und wäscht damit so lange aus, bis keine saure Reaction mehr zu bemerken ist. Nach dem Trocknen des rohen Jodürs mit Chlorcalcium haben wir das nach wiederholter Rectification zwischen 115 und 120° Uebergehende zur weiteren Verarbeitung verwendet.

Behufs Ueberführung des Isobutyljodids, C^4H^9J, in das Cyanid, C^4H^9CN, haben wir zunächst nach den Angaben von Erlenmeyer und Hell 300,0 Jodür mit 98,0 fein gepulvertem Cyankalium, 98,0 Weingeist und 25,0 Wasser in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Als wir jedoch nach dreitägigem Kochen die Operation unterbrachen, stellte es sich bei der Abdestillation der dunkelgelb gefärbten Flüssigkeit heraus, dass ein beträchtlicher Theil des Isobutyljodürs unverändert geblieben war. Um die nicht gerade einfache Trennung des Isobutyljodids von dem gebildeten Isobutylcyanid zu umgehen, haben wir das Verfahren in folgender Weise abgeändert: 300,0 Isobutyljodür wurden in 150,0 Alkohol gelöst und dann so viel Wasser zugesetzt, bis in der klaren Auflösung durch eine beginnende Ausscheidung von Jodür eben eine Trübung entstand, welche durch abermaligen Zusatz von wenig Alkohol wieder zu beseitigen ist. Die Flüssigkeit beträgt im Ganzen jetzt etwa 500,0. Die Umsetzung mit Cyankalium liessen wir anfangs in zugeschmolzenen Röhren, später in hermetisch verschliessbaren Flaschen mit dicken Wandungen — sogenannten Druckflaschen — vor sich gehen und brachten wir zu diesem Behuf in letztere Gefässe 15,0 fein pulverisirtes und gesiebtes Cyankalium und 50,0 obiger Mischung. Die hierzu benutzten Druckflaschen wurden, um ein Zerspringen derselben zu verhüten, von solcher Grösse gewählt, dass, nachdem das Gemisch eingetragen, dieselben nur zur Hälfte gefüllt waren.

Nachdem das Erhitzen zwei Tage lang bei 100° fortgesetzt, ist die Reaction beendet; die Flüssigkeit ist tief dunkelbraun gefärbt und erstarrt beim Erkalten unter Ausscheidung von Jodkalium zu einem Krystallbrei. Dieses Gemenge bringt man alsdann durch Ausspülen der Gefässe mit Alkohol auf ein Saugfilter und trennt so das Jodkalium und noch unzersetzte Cyankalium von dem neugebildeten, nur noch unbedeutende Mengen von Isobutyljodür enthaltenden Isobutylcyanür. Durch eine einfache Destillation erhält man dann das Isobutylcyanür in alkoholischer Lösung von genügender Reinheit für weitere Verwendung. Die Umsetzung des Isobutylcyanids in Isobutylameisensäure ist immer durch alkoholisches Kali bewirkt worden, in dem zu der auf die angegebene Weise gewonnenen Lösung eine concentrirte alkoholische Lösung von Kalihydrat zugefügt und das Gemisch in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis eine Entwicklung von Ammoniak nicht mehr stattfand. Wird das Erhitzen drei Tage lang fortgesetzt, so ist dieser Punkt nahezu erreicht, wenigstens ist alsdann nur noch eine sehr schwache Entwicklung von Ammoniak zu bemerken. Die Umsetzung des Cyanürs ist dann grösstentheils beendet und vermehrt ein weiteres Kochen die Ausbeute an Isobutylameisensäure nur unbedeutend. Alsdann haben wir den Alkohol vollständig abdestillirt und aus dem, aus isobutylameisensaurem Kali und Kalihydrat bestehenden Destillationsrückstande die freie Säure durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden, die ausgeschiedene ölige Flüssigkeit abgehoben und den Rückstand schliesslich mit Aether ausgeschüttelt.

Behufs weiterer Reinigung wurde die so erhaltene rohe Isobutylameisensäure zunächst mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, dann mit metallischem Quecksilber geschüttelt, um das gelöste Jod zu entfernen und schliesslich mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, um noch die letzten Spuren von Wasser zu entfernen.

Der Destillation unterworfen, ging alsdann fast die ganze Menge constant bei derselben Temperatur über.

Die so gewonnene Säure bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von demselben unangenehmen Geruche wie die gewöhnliche Valeriansäure; dieselbe siedet constant bei 175° C. unter 754,8 Mm. Druck (uncorrigirt) und hat ein specifisches Gewicht von 0,93087 bei 17,4° C. Eine Drehung des polarisirten Lichtes war nicht zu bemerken. Die Analyse ergab:

0,224 g. lieferten 0,4815 CO^2 und 0,2013 H^2O.

	Berechnet für $C^5H^{10}O^2$	Gefunden
C	58,8	58,56
H	9,8	9,98.

Frankland und Duppa fanden den Siedepunkt der Isobutylameisensäure bei 175°, das specifische Gewicht bei 0° 0,95357; Erlenmeyer und Hell geben den Siedepunkt bei 722,5 Mm. Druck als 171—172° an, das specifische Gewicht bei 19,7° zu 0,9307.

Die Salze der Isobutylameisensäure sind frisch dargestellt geruchlos, beim Aufbewahren an der Luft nehmen sie jedoch nach kurzer Zeit den Geruch der freien Säure an, indem eine theilweise Zersetzung unter Bildung basischer Salze stattfindet. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, die Metallsalze hingegen schwieriger und zwar sind letztere im Allgemeinen in der Kälte löslicher, als in der Wärme. Kaltgesättigte Lösungen scheiden daher beim Erwärmen beträchtliche Mengen des betreffenden Metallsalzes aus, um dasselbe, wenn das Erhitzen nicht zu lange und zu hoch fortgesetzt wird, beim Erkalten wieder zu lösen. Hat man dagegen das Erhitzen längere Zeit bis auf 100° ausgedehnt, so bleibt beim Abkühlen eine beträchtliche Menge des ausgeschiedenen Salzes ungelöst. Diese Erscheinung findet eine Erklärung darin, dass sich beim Erwärmen die leichter löslichen neutralen Salze in schwerer lösliche basische umwandeln. Die Isobutylameisensäure zeigt in dieser Beziehung dasselbe Verhalten wie die normale Valeriansäure, bei welcher Lieben und Rossi dieselbe Neigung zur Bildung basischer Salze beobachteten. Verdünnte Me-

tallsalzlösungen dürfen daher nur unter Anwendung von mässiger Wärme concentrirt werden.

Isobutylameisensaures Natron, bereitet durch Sättigung der freien Säure mit kohlensaurer Natron- oder Natronhydratlösung, bildet ein weisses, ausserordentlich leicht lösliches, hygroscopisches Salz, ohne ausgeprägte Krystallform. Die bis zur Syrupsconsistenz verdunstete Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer steifen Gallerte, welche sich schliesslich in eine weisse Salzmasse verwandelt. Es stimmen hiermit die Angaben früherer Beobachter über die Natriumverbindung der gewöhnlichen Valeriansäure meistens überein. Nur soll nach den Angaben von Chevreul[1] eine Lösung von valeriansaurem Natron beim Verdunsten bei 32° zu einer blumenkohlförmigen Masse krystallisiren. Wir haben diese Beobachtung bei dem isobutylameisensauren Natron nicht bestätigt gefunden, ebenso wenig, wie es uns gelingen wollte, die abgedampfte Lösung zum strahligen Gestehen zu bringen, wie solches von Trautwein[2] angegeben wird.

Das isobutylameisensaure Kali verhält sich ebenso wie die Natriumverbindung.

Das Ammoniaksalz, dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit wässrigem Ammoniak, besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Schon bei der freiwilligen Verdunstung verliert es Ammoniak, so dass eine saure syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, welche bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure allmählig zu feinen federartigen Krystallen gesteht.

Isobutylameisensaurer Kalk $(C^5H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die freie Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Kalk einige Zeit digerirt, die erhaltene Lösung zunächst bei mässiger Wärme concentrirt und schliesslich dieselbe der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich lange, wohlausgebildete, prismatische Krystalle von völliger Reinheit aus.

Die Analyse der lufttrocknen Krystalle lieferte folgende Zahlen:

1) Gmelin, org. Chem. II. 561. 2) ibidem.

0,3792 g. verloren bei 120° 0,0693 H^2O und hinterliessen beim Glühen 0,0716 CaO.

	Berechnet für $(C^5H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$	Gefunden
H^2O	18,24	18,27
Ca	13,51	13,48.

Das Salz ist ziemlich beständig und verwittert an der Luft nur langsam. Krystalle, welche einige Tage an der Luft aufbewahrt waren, gaben bei der Analyse noch folgende Zahlen:

0,3235 g. verloren beim Trocknen 0,0570 H^2O, entsprechend 17,62 % H^2O und lieferten beim Glühen 0,0624 CaO, entsprechend 13,75 % Ca.

Die Angaben, welche über das Calciumsalz der gewöhnlichen Valeriansäure vorliegen, stimmen bezüglich der Krystallform und dem Löslichkeitsverhalten mit dem der Isobutylameisensäure überein. Ueber den Gehalt an Krystallwasser machen Trommsdorff,[1] Grobe[2] und Chevreul,[3] welche dieses Salz darstellten und untersuchten, keinerlei Angaben; nach Winkler[4] verlieren die Krystalle unter 140°—6,6 % Wasser, eine Menge, die jedoch kaum einem Molecül Krystallwasser entsprechen würde.

Nach Baron[5] enthält das Kalksalz der gewöhnlichen Valeriansäure 3 Molecüle Krystallwasser.

Während das Kalksalz der normalen Valeriansäure nach Lieben und Rossi[6] bereits die Neigung zur Bildung basischer Salze besitzt, ist dies bei dem Kalksalz der Isobutylameisensäure noch nicht der Fall. Dasselbe kann daher unter Anwendung von Wärme dargestellt und verdünnte Lösungen desselben können durch Eindampfen concentrirt werden. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz und zersetzt sich unter Bildung von Diisobutylketon (Valeron).

In Betracht des Baryumsalzes können wir nur die Angaben von Erlenmeyer und Hell bestätigen.

---

1) Annal. VI. 192. 2) Chem. Centr.-Bl. I. 342. 3) Gmelin, org. Ch. II. 562. 4) ibidem. 5) Berichte d. d. ch. G. IV. 758. 6) Annal.

Isobutylameisensaures Zink $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$. Wir haben dieses Salz in verschiedener Weise bereitet; indem wir theils eine wässrige Lösung der Isobutylameisensäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink digerirten und die so erhaltene Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten liessen, theils indem concentrirte Lösungen von isobutylameisensaurem Kali und essigsaurem Zink in äquivalenten Mengen zusammenbrachten und die sich ausscheidende blättrige Krystallmasse durch Absaugen mit der Luftpumpe und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser von dem gebildeten essigsaurem Kali befreiten, theils indem wir das durch Fällung erhaltene Salz nochmals in kaltem Wasser lösten und diese Lösung dann ebenfalls über Schwefelsäure verdunsteten. Aus den Lösungen schied sich so das Salz in grossen, weissen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen aus. Die Analyse der auf verschiedene Weise bereiteten Verbindung führte zu denselben Zahlen.

Es wurde ermittelt:

1) 0,1924 g. verloren über Schwefelsäure 0,023 H^2O und gaben beim Glühen 0,0514 ZnO.

2) 0,2435 verloren 0,0293 H^2O und gaben 0,0652 ZnO.

3) 0,3725 gaben beim Glühen 0,1003 ZnO.

	Berechnet für $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$	Gefunden 1.	2.	3.
H^2O	11,87	11,95	12,03	—
Zn	21,50	21,45	21,43	21,62

Das isobutylameisensaure Zink verliert ebenso, wie das Zinksalz der gewöhnlichen Valeriansäure das gesammte Krystallwasser bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure. Zwischen 80 und 90° fängt es an zusammen zu sintern und erleidet es dabei unter Verflüchtigung von Isobutylameisensäure eine allmählige Zersetzung. Die bei 100° ausgeführten Wasserbestimmungen lieferten in Folge dessen zu hohe Resultate. Ein gleiches Verhalten beobachtete Stallmann[1] bei dem Zinksalz der gewöhnlichen Valeriansäure, indem er

1) Annal. 147, 132.

angiebt, dass die Zinksalze, welche aus natürlicher — aus Baldrianwurzel — und künstlicher — aus Amylalkohol — Valeriansäure bereitet waren, bei circa 80° schmolzen unter Verlust von Valeriansäure und Ausscheidung von Zinkoxyd.[1] Wir können diese Angabe nur bestätigen. Nach Trommsdorff[2] schmelzen die Krystalle erst bei 140° zu einer syrupartigen Flüssigkeit, ohne Säure zu verlieren, wogegen Riegel[3]) angiebt, dass sie bei 50° weich werden, erst aber bei 150—160° völlig unter Säureverlust schmelzen. Das isobutylameisensaure Zink zeigt die oben erörterten Löslichkeitsverhältnisse in ausgeprägter Weise.

Obschon die Literatur über das Zinksalz der gewöhnlichen Valeriansäure eine ziemlich umfangreiche ist, so finden sich doch in derselben über den Krystallwassergehalt fast gar keine Angaben. Nur Wittstein[4] theilt mit, dass während das durch Verdunsten der wässrigen Lösung, sowie das durch Fällen einer Zinkvitriollösung mit valeriansaurem Natron dargestellte valeriansaure Zink wasserfrei sei, das Salz sich mit einer bedeutenden Menge Wasser chemisch verbinden könne, wenn es im Momente seiner Bildung verhältnissmässig wenig Wasser vorfinde. Einem derartigen Salz soll die Formel $(C^5H^9O^2)^2Zn + 12H^2O$ zukommen. Es ist uns nicht gelungen, ein derartiges Salz zu erhalten, indem die Zinksalze, welche wir in oben besprochener Weise aus einer aus Amylalkohol bereiteten Säure, die im vollkommen entwässerten Zustande constant bei 174—175° siedete, darstellten, ebenso wie das isobutylameisensaure Salz stets zwei Molecüle Krystallwasser enthielten. Trommsdorff, Grote,[5] Riegel, Prinz Lucian Bonaparte,[6] Stallmann[7] machen über einen Wassergehalt keine Angaben. Die meisten Lehrbücher führen dasselbe als ein wasserfreies Salz an, dasselbe scheint auch aus den Angaben der Pharm. germ. hervorzugehen, welche sagt, 100 Theile baldriansaures Zink sollen

---

1) Wohl nur von basischem Salz. Sch. 2) Annal. 6, 200. 3) Archiv d. Ph. 95, 314. 4) Archiv d. Ph. 108, 319. 5) Chem. C.-Bl. I. 342. 6) Journ. f. pr. Ch. XXX. 310. 7) Annal. 147, 132.

nahe an 30 Theile Zinkoxyd enthalten. Die Pharmac. boruss. edit. VII. verlangte ein Präparat, welches mindestens 25 % Zinkoxyd enthält, eine Angabe, die sich schon mehr der Formel $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$, welche 26,78 % Zinkoxyd erfordert, nähert, wogegen in dem wasserfreien Salz 30,39 % Zinkoxyd enthalten sind.

Um die Zusammensetzung des officinellen Salzes festzustellen, haben wir, wie bereits oben erwähnt, dasselbe aus käuflicher Valeriansäure, die zuvor durch den Siedepunkt auf ihre Reinheit geprüft war, bereitet, ferner haben wir eine Anzahl fertiger Präparate, welche aus den verschiedenen hiesigen Apotheken bezogen waren, analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

1) 0,4315 g. gefälltes Salz verlor über Schwefelsäure 0,052 g. und lieferte beim Glühen 0,1158 ZnO.

2) 0,553 g. gefälltes Salz lieferte 0,1490 ZnO.

3) 0,3728 g. gefälltes Salz lieferte 0,1014 ZnO.

4) 0,450 g. durch freiwillige Verdunstung einer kalt gesättigten wässrigen Lösung bereitetes Salz verlor über Schwefelsäure 0,0527 g. und lieferte 0,121 ZnO.

5) 0,1808 g. desselben Salzes lieferten 0,0503 ZnO.

6) 0,3610 g. ergaben 0,0998 ZnO.
7) 0,3734 - - 0,1006 -
8) 0,4463 - - 0,1172 -
9) 0,4272 - - 0,1163 -
10) 0,6074 - - 0,2206 -
11) 0,4724 - - 0,1946 -
12) 0,2054 - - 0,060 -
13) 0,3314 - - 0,1385 -

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ZnO	26,83	26,76	27,19	26,88	26,70	27,64	26,94
H^2O	12,05	—	—	11,71	—	—	—

	8.	9.	10.	11.	12.	13.
ZnO	26,26	27,22	36,31	41,19	29,2	41,8.
H^2O	—	—	—	—	—	—

Die zu den Analysen 1 bis 5 verwendeten Präparate waren selbst und zwar jedes gesondert bereitet, die übrigen aus 6 hiesigen Apotheken bezogen. Bei der Bestimmung des Zinkoxyds durch directes Glühen ist mit grosser Vorsicht zu verfahren, da bei zu schnellem Erhitzen leicht durch den reducirenden Einfluss der entweichenden Valeriansäure oder ihre Zersetzungsproducte etwas Zink verflüchtigt wird. Es empfiehlt sich daher das Salz zuvor in wenig Salpetersäure zu lösen, dann vorsichtig einzudampfen und schliesslich zu glühen.

Von den untersuchten Präparaten würde somit kein einziges den Angaben der Pharmacopoea german. entsprechen, wohl aber stimmen 9 davon mit der Formel $(C^5 H^9 O^2)^2 ZnO + 2 H^2 O$, welche 26,78 % ZnO erfordert, genügend überein. Die abweichenden Präparate 10 bis 13 besassen den Geruch nach Valeriansäure in viel schwächerem Maasse als die übrigen und kennzeichneten sich ferner durch ein pulvriges, verwittertes Aussehen, sowie durch einen Gehalt an schwefelsaurem Salz. —

Dampft man eine kalt gesättigte wässrige Lösung des valeriansauren Zinks bei einer Temperatur von circa 70° ein, so scheiden sich allmählig an der Oberfläche der Flüssigkeit beträchtliche Mengen von blättrigen Krystallen aus. Auch diese haben wir analysirt, da wir vermutheten, hierin das wasserfreie Salz vor uns zu haben. Die Analyse zeigte indessen, dass das fragliche Salz ein basisches ist, welches jedoch ebenfalls Krystallwasser enthält, wobei allerdings die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass ein Gemisch aus normalem wasserhaltigem valeriansaurem Zink und wasserfreiem basischem Salz vorlag.

Es wurden folgende Zahlen ermittelt:

1) 0,1596 g. verloren über Schwefelsäure 0,016 g. und lieferten 0,0503 ZnO.

2) 0,1838 g. lieferten 0,0578 ZnO.

In Procenten:

	1.	2.
$H^2 O$	10,03	—
ZnO	31,50	31,44.

Aus das von Wittstein beschriebene wasserhaltige valeriansaure Zink $(C^5H^9O^2)^2Zn + 12H^2O$, haben wir versucht, nach den Angaben dieses Forschers durch Behandeln von frisch gefälltem, mit Wasser zu einem Brei angerührtem kohlensaurem Zink mit einer äquivalenten Menge freier Valeriansäure darzustellen, ohne dass es uns jedoch gelungen ist, hierbei dasselbe zu erhalten. Es resultirte bei zwei verschiedenen Darstellungen nur ein Salz, welches mit der Formel des gewöhnlichen valeriansauren Zinks $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$ ziemlich gut übereinstimmt.

Es wurden folgende Zahlen ermittelt:

1) 0,4012 g. verloren über Schwefelsäure 0,049 g.
2) 0,4169 - lieferten 0,1132 ZnO.
3) 0,3784 - - 0,104 -

	Berechnet für	Gefunden		
	$(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$	1.	2.	3.
H^2O	11,87	12,21	—	—
ZnO	26,78	—	27,16	27,50.

Aus diesen Daten dürfte wohl mit genügender Sicherheit hervorgehen, dass auch dem aus gewöhnlicher Valeriansäure bereiteten Zinksalz dieselbe Zusammensetzung zukommt wie dem der Isobutylameisensäure, nämlich die Formel $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$, welche 26,78 % Zinkoxyd und nicht 30 %, wie die Pharmac. germ. fordert, enthält.

Isobutylameisensaures Mangan $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2H^2O$. Eine wässrige Lösung der freien Säure wurde zur Darstellung dieses Salzes mit frisch gefälltem kohlensaurem Manganoxydul mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 25° digerirt, bis der Geruch der freien Säure verschwunden war. Die schwach rosenroth gefärbte Lösung wurde sodann von dem überschüssigen kohlensauren Mangan abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Auf diese Weise erhält man das Salz in grossen glänzenden, röthlich schimmernden, glimmerartigen Blättern, die sich fettig anfühlen.

Die Analyse derselben ergab:

1) 0,4345 g. lieferten 0,1128 Mn^3O^4.
2) 0,3530 - - 0,0910 -
3) 0,3706 - - 0,0952 -

	Berechnet für $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2H^2O$	Gefunden 1.	2.	3.
Mn	18,77	18,70	18,57	18,51.

Eine directe Wasserbestimmung bei 100° konnte nicht ausgeführt werden, da sich das Salz bereits bei dieser Temperatur unter Bräunung theilweise zersetzt und so der Wassergehalt zu hoch gefunden wurde. Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure scheint es ebenso wie das Zinksalz sein Krystallwasser zu verlieren.

Ueber den Wassergehalt des Mangansalzes der gewöhnlichen Valeriansäure machen weder Trommsdorff, noch Riegel Angaben. Trommsdorff[1] giebt sogar an, dass es ihm nicht gelungen sei, durch directe Versuche die genaue Zusammensetzung dieses Salzes zu bestimmen. Auch die eigenthümlichen, bereits oben für die Metallsalze besprochenen Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes scheinen diesen Forschern entgangen zu sein.

Isobutylameisensaures Kupfer $(C^5H^9O^2)^2Cu$. Versetzt man eine verdünnte Lösung von isobutylameisensaurem Kali oder Natron mit einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Kupfer, so scheidet sich, wenn die Verdünnung der Lösungen nicht eine zu starke, ein grüner Niederschlag von isobutylameisensaurem Kupfer aus. Die hiervon abfiltrirte hellblaue Lösung liefert bei dem langsamen Verdunsten über Schwefelsäure tief dunkelgrüne, würfelartige Krystalle des in Wasser ziemlich schwerlöslichen Kupfersalzes.

Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2060 g. ergaben 0,0612 CuO.

	Berechnet für $(C^5H^9O^2)^2Cu$	Gefunden
Cu	23,88	23,72.

---

1) Annal. VI, 201.

Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Kupfer mit freier Isobutylameisensäure, so wird die wässrige Flüssigkeit beim Schütteln nahezu entfärbt, während dunkelgrüne Oeltropfen auf derselben schwimmen, welche bei längerem Stehen an der Luft oder schneller bei Zusatz einer neuen Menge essigsaurer Kupferlösung ein blaugrünes, krystallinisches Pulver fallen lassen. Dasselbe erwies sich bei der Analyse ebenfalls als neutrales, wasserfreies isobutylameisensaures Kupfer.

0,2509 g. lieferten 0,0744 CuO, entsprechend 23,63 % Cu. Die gleiche Reaction haben Larogue und Huraut [1] auch bei der gewöhnlichen Valeriansäure beobachtet und zwar erklärten sie diese Erscheinung, ohne indessen zur Begründung Analysen anzuführen, dadurch, dass die sich zuerst bildenden grünlichen Oeltropfen aus wasserfreiem valeriansaurem Kupfer beständen, welche sich dann unter Wasseraufnahme in das grüne Krystallmehl verwandelten. Da das ausgeschiedene Salz indessen wasserfrei ist, wie die Analyse ergeben hat, so kann diese Erklärung natürlich nicht richtig sein. Die grünen Oeltropfen sind allem Anschein nach nichts Anderes, als eine Lösung des wasserfreien, neutralen Salzes in überschüssiger freier Säure — ob in dieser Lösung etwa ein saures Salz von bestimmter Zusammensetzung vorhanden ist, liess sich nicht ermitteln, — verflüchtigt sich bei längerem Stehen an der Luft die freie Säure oder wird dieselbe durch weiteren Zusatz von essigsaurer Kupferlösung gebunden, so muss sich naturgemäss das gelöste neutrale Salz abscheiden.

Ueber das Kupfersalz der gewöhnlichen Valeriansäure bemerkt ferner Trommsdorff, [2] dass es ihm nicht möglich gewesen sei, das Salz frei von Wasser darzustellen; bei 130° habe es einen Theil des Krystallwassers zurückgehalten und sei bei höherer Temperatur in ein basisches Salz verwandelt worden. Von Alth [3] giebt die Zusammensetzung des valeriansauren Kupfers als $(C^5H^9O^2)^2Cu + H^2O$ an.

---

1) Gmelin, org. Ch. II, 565. 2) Annal. VI, 198. 3) Annal. 91, 176.

Wir konnten bei dem Kupfersalz der Isobutylameisensäure selbst bei 120° keine Gewichtsabnahme, welche auf einen Gehalt an Krystallwasser hätte schliessen lassen, beobachten.

Isobutylameisensaur. Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^2C^5H^{10}O^2$. Die Darstellung und Untersuchung dieses Salzes schien noch von einigem Interesse, weil auch in den vorliegenden Angaben über das valeriansaure Chinin manche Widersprüche obwalten und ferner weil man früher mehrfach behauptete, es herrschten zwischen der natürlichen und der künstlich dargestellten Säure Verschiedenheiten, welche gerade in dem Chininsalz zum Ausdruck kämen.

Die ersten ausführlicheren Untersuchungen über dieses Salz sind von Prinz Lucian Bonaparte[1] ausgeführt, welcher annimmt, dass das krystallisirte Salz gebildet sei aus 1 Aequivalent Valeriansäure, 1 Aequivalent Chinin und 2 Aequivalenten Wasser (alte Atomgewichte), ohne indessen einen anderen analytischen Beleg für die Richtigkeit jener Formel anzuführen, als dass das valeriansaure Chinin beim Schmelzen $3^1/_2$ % am Gewicht verliere, eine Angabe, welche abgesehen von der Zersetzung, die bei dem Schmelzen unter Entweichen von Valeriansäure eintritt, noch dadurch an Werth verliert, dass ein Atom Wasser nach der von ihm selbst aufgestellten Formel sich nicht zu $3^1/_2$ %, sondern nur zu 2,07 % berechnet. Später hat Stallmann[2] bei einem Vergleich der beiderseitigen Salze keinen Unterschied zwischen dem Chininsalz der natürlichen und künstlichen Valeriansäure zu constatiren vermocht, ferner durch Analysen ermittelt, dass dem valeriansauren Chinin die Formel $C^{40}H^{24}N^2O^4 . HO . C^{10}H^9O^3$ oder nach neuerer Schreibweise $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^5H^{10}O^2$ zukomme, mithin das Salz wasserfrei krystallisire.

Nach Wittstein[3] ist die Zusammensetzung des krystallisirten valeriansauren Chinins: 2 Atome Chinin, 1 Atom Valeriansäure und 24 Atome Wasser; $2\overset{+}{\text{Ch}} + \overline{\text{Va}} + 4H^2O + 20$ aqu. (alte Atomgewichte).

---

1) Journ. f. pr. Ch. 30, 312. 2) Annal. 147, 129. 3) Archiv d. Ph. 94, 61.

Zur Darstellung des isobutylameisensauren Chinins neutralisirten wir eine wässrige Lösung der freien Säure mit einer Lösung von Chinin in Alkohol. Bei dem Verdunsten über Schwefelsäure, oder durch Abdampfen bei mässiger Temperatur wurde das Salz in schön ausgebildeten octaëdrischen Krystallen erhalten.

Die Analyse derselben ergab:

0,2730 g. lieferten 0,7012 CO^2 und 0,2105 H^2O.

	Berechnet für $C^{20}H^{24}N^2O^2C^5H^{10}O^2$	Gefunden
C	70,42	70,05
H	7,98	8,50.

Ein gleiches Resultat ergab sich bei der Analyse des gewöhnlichen valeriansauren Chinins:

0,3045 g. lieferten 0,785 CO^2 und 0,228 H^2O.

	Berechnet für $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^5H^{10}O^2$	Gefunden
C	70,42	70,27
H	7,98	8,32.

Die von Bonaparte aufgestellte Formel verlangt 68,9 % C. und 8,04 % H. Es kann somit wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem isobutylameisensauren Chinin ebenso wie dem valeriansauren, entsprechend den Angaben Stallmann's, die Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^5H^{10}O^2$ zukommt, mithin das Salz wasserfrei ist.

Isobutylameisensaures Methyl, $C^5H^9O^2CH^3$. Dieser Aether lässt sich leicht erhalten durch Einleiten von trockner gasförmiger Salzsäure in die im Wasserbade zum Sieden erwärmte Lösung der Isobutylameisensäure in absolutem Methylalkohol. Nach dem Abscheiden des Aethers durch Wasser, Waschen mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung und Entwässern mit Chlorcalcium ging bei der Destillation fast die ganze Menge zwischen 116 und 117° über (Druck von 763,8 Mm.).

Das specif. Gewicht wurde bei 17° C. als 0,885465 ermittelt. Die Analyse ergab:

0,187 g. lieferten 0,4551 CO^2 und 0,187 H^2O.

	Berechnet für $C^5 H^9 O^2 CH^3$	Gefunden
C	62,06	62,02
H	10,34	10,38.

Nach Kopp [1] hat der Methyläther der gewöhnlichen Valeriansäure bei 15° das specifische Gewicht von 0,5869 und den Siedepunkt 114—115°; nach Pierre und Puchot [2] das specifische Gewicht von 0,9005 bei 0° und den Siedepunkt 117,25° bei 755 Mm. Druck.

Der in gleicher Weise wie der Methyläther dargestellte Aethyläther, $C^5 H^9 O^2 . C^2 H^5$, siedete bei 134—135° und fanden wir in Betreff seiner Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit den von Frankland und Duppa darüber gemachten Angaben, welche, wie bereits oben erwähnt, diese Verbindung durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isopropyljodür und Essigäther erhielten.

Bezüglich des Isobutylformamids $C^5 H^9 O . NH^2$, des Isobutylformanilids $C^5 H^9 ONH . C^6 H^5$, sowie der sonstigen Abkömmlinge der Isobutylameisensäure verweise ich auf die ausführliche Abhandlung in den Annalen der Chemie.

II. Prüfung des Bienenwachses auf Harz.

Bei der in der Neuzeit mehr und mehr überhandnehmenden Verfälschung des gelben Bienenwachses mit Fichten-Harz, dürfte es nicht ohne Interesse sein auf eine Modification der Donath'schen Methode [3] aufmerksam zu machen, welche gestattet, selbst die relativ kleinsten Mengen von Fichtenharz in dem Wachse mit Schnelligkeit und Sicherheit zu entdecken. Die Ausführung ist folgende: 5 g. des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (spec. Gew. 1,32 bis 1,33) zum Sieden erhitzt und eine Minute darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volum kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Giesst man hierauf die alka-

---

1) Annal. 55, 185. 2) Annal. 163, 120. 3) Jahresb. d. Fortschr. d. Ch. u. Ph. 1872. 408.

lische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachs ab in ein cylindrisches Gefäss, so besitzt dieselbe bei reinem Wachs nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroproducte, dagegen eine mehr oder minder intensiv rothbraune Farbe. Da die Methode eine colorimetrische ist, so wird es sich empfehlen gleichzeitig ein notorisch reines Wachs, welches ja in kleinen Quantitäten zum Vergleich leicht zu beschaffen und hierzu aufzubewahren ist, in analoger Weise zu behandeln und wird man dann schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, dass bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist, als bei dem harzfreien. Ein Zusatz von 1 Proc. Colophonium liess sich auf diese Weise noch mit grosser Leichtigkeit und Schärfe erkennen.

III. Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren im Crotonöl (im Auszuge).

Die Untersuchungen, welche über die Bestandtheile des fetten Oeles der Samen von Croton tiglium bisher vorlagen, beschränken sich im Wesentlichen auf zwei, die Arbeit von Th. Schlippe[1] „über das Crotonöl“ und die Arbeit von Geuther und Fröhlich[2] über die flüchtigen Säuren des Crotonöls. Ausser einem eigenthümlichen, harzartigen, blasenziehend wirkenden Stoffe, dem Crotonol $C^9H^{14}O^2$, fand Schlippe in dem Crotonöl Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristicin- und Oelsäure, ferner neben einer flüssigen Crotonsäure noch Angelicasäure und einige höhere, nicht näher charakterisirte Glieder der Acrylsäurereihe, sämmtlich an Glycerin gebunden. Dagegen führen die Untersuchungen von Geuther und Fröhlich den Nachweis, dass in dem Crotonöl weder eine flüssige Säure von der Formel $C^4H^6O^2$ vorhanden, noch die darin enthaltene feste Säure mit der Angelicasäure zu identificiren sei. Die flüssigen, flüchtigen Säuren bestehen vielmehr hiernach aus Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, ausserdem in geringer Menge wahrscheinlich Oenanthylsäure und vielleicht höhere Glieder der Oelsäurereihe. Die feste Säure hat

1) Annal. 105, 1. 2) Zeitschr. f. Chemie 1870, 26 und 549.

allerdings die Zusammensetzung der Angelicasäure, ist damit jedoch nicht identisch, sondern nur isomer, indem sie bei 64° schmilzt, wogegen der Schmelzpunkt der Angelicasäure bei 45° liegt. Geuther und Fröhlich bezeichnen dieselbe als Tiglinsäure und sprechen die Möglichkeit aus, dass dieselbe mit der von Frankland und Duppa dargestellten Methylcrotonsäure identisch sei. Für die Identität dieser beiden Säuren sprechen einestheils die gleichen Eigenschaften, welche die daraus dargestellten Silbersalze besitzen, anderentheils der gleiche Siedepunkt der beiden Aethyläther, der bei 156° gefunden wurde. Auch in dem Schmelzpunkte der Säure selbst zeigte sich nur eine geringe Differenz, Tiglinsäure 64°, Methylcrotonsäure 62°. Dagegen soll der Aether der Tiglinsäure einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzen, während Frankland und Duppa von dem Aether der Methylcrotonsäure angeben, dass derselbe einen unerträglichen Geruch nach abgewelkten Pilzen besitze. Endlich stellen Geuther und Fröhlich für das leicht krystallisirende tiglinsaure Baryum die Formel $C^5H^7O^2$ ba + $5H^2O$ auf, während das methylcrotonsaure Salz im leeren Raume getrocknet wasserfrei, jedoch nur schwierig krystallisirt erhalten wurde. Um einestheils die Frage zu entscheiden, ob in dem Crotonöl eine mit der Methylcrotonsäure identische oder nur damit isomere Säure vorhanden sei, anderentheils um diese bisher nur wenig charakterisirten Säuren durch ihr Verhalten gegen Agentien etc. näher zu kennzeichnen, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Johannes Berendes eine neue Untersuchung der flüchtigen Säuren des Crotonöls unternommen.

Um genügendes Material für diesen Zweck zu beschaffen, haben wir 20 Pfund aus verschiedenen Bezugsquellen stammendes Crotonöl verarbeitet. Wir hielten einen Wechsel der Bezugsquellen für angezeigt, da die Ausbeute, besonders an Tiglinsäure, durchaus nicht den Erwartungen entsprach, welche wir nach den Angaben von Geuther und Fröhlich hegten; ein Umstand, welcher vielleicht darin eine Erklärung finden konnte, dass die Menge der in dem Crotonöl vorhandenen flüchtigen Säuren keine constante ist.

Um zunächst die eigentlichen Fettsäuren des Crotonöls, welche als Glyceride in demselben sich finden, von dem gleichfalls an Glycerin gebundenen flüchtigen Säuren zu trennen, haben wir ebenso wie Schlippe und später auch Geuther und Fröhlich den Weg der Verseifung eingeschlagen, indem wir das Crotonöl mit einer entsprechenden Menge Natronlauge behandelten. Die hierbei nach dem Erkalten resultirende feste Seife liess sich ohne Schwierigkeit von der braunen Unterlauge durch Abheben und Auspressen trennen und die letzten Antheile davon schliesslich durch zweimaliges Aussalzen noch gewinnen. Die gesammte Menge brauner Flüssigkeit, welche ausser dem Glycerin und dem harzartigen Crotonol Schlippes die flüchtigen Säuren als Natronsalze enthielt, haben wir dann, nachdem sie mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt war, in einer geräumigen kupfernen Blase so lange der Destillation unterworfen, als noch anzunehmen war, dass etwas von den organischen Säuren mit den Wasserdämpfen überging. Die so erhaltenen Destillate wurden hierauf mit Natronhydrat neutralisirt und die nach dem Verdampfen zurückbleibende Salzmasse mit Schwefelsäure zerlegt, um mit Aether wiederholentlich zur Aufnahme der abgeschiedenen Säuren ausgeschüttelt zu werden. Die Gesammtausbeute der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden Säuregemische war ungefähr die gleiche, welche Geuther und Fröhlich aus dem Crotonöl erhalten hatten. So wurden erhalten aus 5 Pfund Oel circa 50 g., aus 3 Pfund 32 g., aus 8 Pfund 86 g., im Ganzen aus 20 Pfund etwa 200 g. unreiner, etwas Wasser enthaltender Säuren. Geuther und Fröhlich erhielten aus 4 Pfund 44 g. rohe Säuren.

Nach dem Entwässern dieser Säuregemische mit Chlorcalcium haben wir dieselben zunächst nach dem Vorgange von Geuther und Fröhlich in folgende Fractionen durch Destillation zerlegt: 1) bis 160°, 2) von 160—190°, 3) von 190—205°, 4) von 205—270°.

Obschon die Tiglinsäure ihrem Siedepunkte (196—197°) nach hauptsächlich in der dritten Fraction erhalten sein sollte,

so zeigte es sich jedoch, dass auch die zweite Fraction sehr beträchtliche Mengen davon enthielt, welche namentlich bei der Abkühlung durch eine Kältemischung in schön ausgebildeten farblosen Krystallen anschossen. Wurden die von den Krystallen abgegossenen flüssigen Antheile einer nochmaligen fractionirten Destillation und die Destillate einer darauf folgenden starken Abkühlung unterworfen, so resultirten neue Mengen fester Tiglinsäure. Trotzdem diese Operationen so oft wiederholt wurden, als sich noch bemerkenswerthe Abscheidungen von Tiglinsäure zeigten, so war doch die Gesammtausbeute hieran in Vergleich mit den Angaben von Geuther und Fröhlich, welche mehr als den dritten Theil des Säuregemisches an Tiglinsäure erhielten, eine sehr geringe, wogegen niedriger siedende Antheile in entsprechend grösserer Menge erzielt wurden. Da auch ein Crotonöl, welches Herr H. Trommsdorff in Erfurt die Güte hatte, durch Extraction von Crotonsamen mit Schwefelkohlenstoff zu bereiten, zwar eine etwas reichere Ausbeute an Tiglinsäure als die früher verwendeten Oele, immerhin aber noch nicht entfernt die von Geuther und Fröhlich erzielte Menge lieferte, so ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass die Gesammtmenge der flüchtigen Säuren des Crotonöls, wie obige Zahlen zeigen, eine nahezu constante ist, nicht dagegen das Verhältniss der einzelnen darin enthaltenen Säuren zu einander.

Nachdem, wie oben erörtert, die Gesammtmenge der aus dem Crotonöl erhaltenen flüchtigen Säuren behufs Abscheidung der Tiglinsäure einer vorläufigen Fractionirung unterworfen war, kam es zunächst darauf an, auch die übrigen darin enthaltenen, niedriger siedenden Antheile einer möglichst vollständigen Trennung zu unterziehen. Geuther und Fröhlich hatten zu diesem Behuf die betreffenden Säuren in die Aether übergeführt, ohne dass ihnen jedoch eine vollständige Scheidung gelungen wäre. Da uns gerade von diesen Antheilen ungleich grössere Mengen Materials zur Verfügung standen, als jenen Forschern, so haben wir nach nochmaliger Entwässerung mit wasserfreier Phosphorsäure diese flüchtigen Antheile durch zehnmal wiederholte Fractionirung geschieden in Theile:

1) von 115—125^0
2) - 125—145^0
3) - 145—150^0
4) - 150—160^0
5) - 160—168^0
6) - 168—178^0
7) - 178—200^0.

Die Fractionen 1, 4, und 6, bildeten beträchtliche Mengen (15—20 g.), wogegen 2, in welcher eventuell die Propionsäure hätte vorhanden sein können, ebenso 3, 5, und 7, — die bei 195^0 siedende Tiglinsäure war bereits abgeschieden — nur verschwindend kleine, zur weiteren Untersuchung wenig geeignete Mengen lieferten.

Auf die Fractionen 1, 4, 6, welche dem Siedepunkte ebenso wie den Beobachtungen von Geuther und Fröhlich nach aus Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure vermuthlich bestanden, wurde zur weiteren Reinigung die Liebig'sche Methode der partiellen Sättigung angewendet und zwar in der Weise, dass stets die eine Hälfte der betreffenden Säure mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, dann die andere dazugethan und schliesslich die Mischung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Nach dem dieselbe Operation sowohl mit dem nach der Destillation in dem Kolben zurückbleibenden Salze, nach Wiederabscheidung der freien Säure, als auch mit dem wässrigen Destillate noch einmal wiederholt worden war, hatte Fraction 1, einen Rückstand geliefert, der wie die Analyse der daraus durch partielle Fällung bereiteten Silbersalze lehrten, aus reinem essigsauren Kalium bestand.

Der Rückstand von Fraction 4, lieferte nach dem Abscheiden der freien Säure und Entwässern des erhaltenen Products mit Chlorcalcium und schliesslich wasserfreier Phosphorsäure eine Säure, welche constant bei 153—155^0 siedete, wogegen aus Fraction 6, eine Säure vom Siedepunkte 174 bis 176^0 erhalten wurde. Von beiden Körpern wird im Nachstehenden die Rede sein. — Wenn schon die Essigsäure durch Geuther und Fröhlich aus den flüssigen Säuren des Crotonöls, wenn auch nicht vollständig rein, so doch mit

Sicherheit als solche isolirt worden, so liefern vorstehende Daten den weiteren bestätigenden Beweis der Anwesenheit dieser Säure. Jene Forscher erwähnen auch bereits, dass ein weiterer Theil dieser Säure jedenfalls in der wässrigen Lösung zurückgeblieben sei, welche nach dem Uebersättigen der zunächst gewonnenen Natriumsalze mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether resultirte. Diese Annahme hat sich bei der Untersuchung der durch Zufall von Geuther und Fröhlich weggegossenen Rückstände nicht allein bestätigt, sondern es hat sich dabei herausgestellt, dass in demselben noch eine weitere Säure, die Ameisensäure, enthalten ist, wie wir qualitativ als auch quantitativ durch die Analyse des Bleisalzes nachgewiesen haben.

Buttersäure.

Wie schon erwähnt, ist es uns ebenso wenig als Geuther und Fröhlich gelungen, die Anwesenheit der Propionsäure nachzuweisen, da einestheils die möglicherweise die Propionsäure enthaltende Fraction nur sehr gering, anderntheils in dieser kleinen Menge keine Constanz des Siedepunktes zu beobachten war. Die Anwesenheit der Buttersäure unter dem flüchtigen Säuren des Crotonöls war bereits von Geuther und Fröhlich durch die Analyse des Aethyläthers, dessen Siedepunkt von jenen Forschern bei 119—121° gefunden war, constatirt worden. Hiernach hatte es den Anschein, als läge hier von den beiden bekannten Buttersäuren die normale vor, deren Aethyläther bei 121° siedet, wogegen der Siedepunkt der entsprechenden Verbindung der Isobuttersäure schon bei 113° liegt. Deutete indessen der constant bei 153—155° liegende Siedepunkt unserer Säure schon auf die Isobuttersäure hin — normale Buttersäure Siedepunkt 163°, — Isobuttersäure Siedepunkt 154°, — so machen die Eigenschaften der daraus dargestellten Kalk- und Silbersalze deren Anwesenheit unzweifelhaft.

Bei dem Eindampfen des durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Calcium erhaltenen Salzes auf ein kleines Volum machte sich keinerlei Abscheidung der ent-

standenen Calciumverbindung bemerkbar, erst als die Lösung zum Erkalten bei Seite gesetzt wurde, erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner nadelförmiger Krystalle. Schon dieses Verhalten deutet weiter darauf hin, dass das vorliegende Calciumsalz mit dem der Isobuttersäure und nicht mit dem der normalen Buttersäure zu identificiren ist, denn während das isobuttersaure Calcium bei höherer Temperatur leichter löslich ist, als bei niederer, zeigt bekanntlich das Calciumsalz der normalen Säure die Eigenthümlichkeit, dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen Krystalle ausscheidet. Die Analyse des umkrystallisirten Calciumsalzes führte zu der Formel $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5H^2O$, übereinstimmend also mit dem Salz der Isobuttersäure. Das Calciumsalz der normalen Buttersäure hat die Formel $(C^4H^7O^2)^2Ca + H^2O$. Ebenso ergab die Analyse des Silbersalzes die Formel $C^4H^7O^2Ag$.

Diese Daten zeigen zur Genüge, dass die vorliegende, bei 153—155° siedende Säure die Zusammensetzung $C^4H^8O^2$ besitzt und dass sie weiter durch ihre Calciumverbindung sich als Isobuttersäure charakterisirt.

Dass Geuther und Fröhlich den Siedepunkt des Aethyläthers ihrer Buttersäure, welcher sich bei der Analyse als fast rein ergab, bei 119—121°, anstatt bei 113°, dem Siedepunkte des isobuttersauren Aethyls, ermittelten, findet vielleicht in den kleinen Mengen, welche jene Forscher nur zur Verfügung hatten, eine Erklärung.

Valeriansäure.

Bei der Untersuchung des bei 172—175° siedenden Antheils der flüchtigen Säuren des Crotonöls war schon von Geuther und Fröhlich constatirt worden, dass das so erhaltene Product reine Valeriansäure sei. Siedepunkte und Geruch der von uns erhaltenen Säure stimmen ebenfalls mit der gewöhnlichen Valeriansäure (Isobutylameisensäure) überein und lag es nur in unserer Absicht, jenen Angaben die Analyse des für die vier bekannten Valeriansäuren so charakteristischen Baryumsalzes hinzuzufügen. — Pentylsaures Ba-

ryum bildet kleine Blättchen ohne Krystallwassergehalt, isobutylameisensaures Baryum leicht zerreibliche wasserfreie Säulen, trimethylessigsaures Baryum seidenglänzende Nadeln mit 5 Molec. H^2O und äthylmethylessigsaures Baryum ist nicht krystallisirbar. —

Es ist uns indessen nicht gelungen, das Baryumsalz unserer Säure in krystallisirtem Zustande zu erhalten; ein Umstand, der vielleicht in der Beimengung der Tiglinsäure, wie sich später herausstellte, seine Erklärung findet, umsomehr als ja schon kleine Verunreinigungen die Krystallisationsfähigkeit des Baryumsalzes der Isobutylameisensäure, wie frühere Beobachtungen zeigen, aufheben.

Wir haben daher die wieder abgeschiedene Säure in das leichter krystallisirende Calciumsalz verwandelt und selbiges auch in fast zolllangen, zu Büscheln gruppirten Nadeln erhalten. Die Analyse dieser Krystalle lieferte jedoch selbst bei wiederholter Umkrystallisation Zahlen, welche wesentlich von dem isobutylameisensauren Calcium differirten. Auch die bei der Analyse des daraus dargestellten Silbersalzes gewonnenen Zahlen standen in der Mitte zwischen den Formeln $C^5H^9AgO^2$ und $C^5H^7AgO^2$.

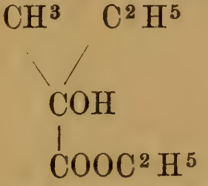
Bei einer näheren Untersuchung stellte es sich heraus, dass die vorliegende Säure kein einheitliches Individuum war, sondern aus einem Gemenge von Valeriansäure und der später zu besprechenden Tiglinsäure bestand, deren Trennung durch die Methode der partiellen Sättigung nicht gelungen war. Es zeigte sich aber anderseits, dass das analysirte Kalksalz, welches durch seinen constanten Krystallwassergehalt und seine Krystallform sich als eine einheitliche Verbindung kennzeichnete, eine jener molecularen Verbindungen war, welche schon häufiger bei dem gleichen Salze verschiedener Säuren beobachtet wurde. Die Analysen führten zu der Formel $(C^5H^7O^2)^2Ca + (C^5H^9O^2)^2Ca + 9H^2O$.

Dass die in dem fraglichen Doppelsalze verhandene Valeriansäure mit der Isobutylameisensäure zu identificiren ist, scheint zur Genüge daraus hervorzugehen, dass das Calciumsalz derselben bei dem Zusammenbringen mit dem tiglinsauren

Calcium dasselbe Doppelsalz in gleicher Krystallform und mit gleichem Wassergehalt lieferte, wie die im Crotonöl vorhandene Säure.

Tiglinsäure und Methylcrotonsäure.

Um mit Erfolg einen Vergleich dieser beiden Säuren in Betreff ihrer Eigenschaften, Salze und Zersetzungsproducte ausführen zu können, war es zunächst erforderlich, uns in einen genügenden Besitz der Methylcrotonsäure zu setzen. Zu diesem Behufe haben wir nach den Angaben von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf Oxalsäureäther bei Gegenwart von metallischem Zink und Zerlegen der zunächst entstehenden Zinkverbindung durch Wasser den Aether der Aethomethoxalsäure



dargestellt und diesen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid in den Aether der Methylcrotonsäure übergeführt. Nach dem Trocknen und zweimaligem Rectificiren destillirte fast die ganze Menge dieser Verbindung, entsprechend den Angaben von Frankland und Duppa bei 154—156° über.

Nach dem Verseifen des Aethers mit alkoholischer Kalilösung, Ansäuern der eingedampften Masse mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether konnte sodann die Methylcrotonsäure ohne Schwierigkeit erhalten werden.

Zur weiteren Reinigung der destillirten Säuren haben wir dieselben aus Wasser umkrystallisirt. Sowohl die Methylcrotonsäure, als auch die Tiglinsäure, um vorläufig diesen Namen zur besseren Charakterisirung beizubehalten, scheiden sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in farblosen Spiessen ab, bei freiwilliger Verdunstung in ziemlich gross ausgebildeten Täfelchen von eigenthümlichem, benzoëartigem Geruche. Die Krystallform, Winkel, sowie optische Eigenschaften beider Säuren liessen keinerlei Verschiedenheit erkennen. In kaltem Wasser lösen sie sich nur schwierig,

leichter in heissem. Alkohol, Aether u. s. w. lösen sie mit grösster Leichtigkeit. Der Schmelzpunkt beider Säuren wurde bei 64°, der Siedepunkt (uncorrigirt) bei 196—197° gefunden. Spuren von Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt etwas herab und mögen darin einige niedrigere Angaben eine Erklärung finden. Geuther und Fröhlich gaben denselben bei 61—64° für Tiglinsäure, Frankland und Duppa bei 62° für Methylcrotonsäure, Fittig[1] bei 64, 5—65° für Tiglinsäure aus römischem Chamillenöl und Wislicenus[2] bei 62,5° für Methylcrotonsäure aus Alphamethylbetaoxybuttersäure an.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigen sich beide Säuren mit grosser Leichtigkeit.

Nachdem wir so an den beiden Säuren selbst keinerlei Verschiedenheiten constatiren konnten, haben wir unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die nach den Angaben von Geuther und Fröhlich und von Frankland und Duppa in den Verbindungen der Tiglinsäure und Methylcrotonsäure scheinbar vorhandenen Unterschiede gerichtet.

Wie schon oben erwähnt, soll nach den Angaben von Frankland und Duppa der Aethyläther der Methylcrotonsäure einen unerträglichen Geruch nach abgewelkten Pilzen besitzen, während die von Geuther und Fröhlich dargestellte, den gleichen Siedepunkt (156°) besitzende Aethylverbindung der Tiglinsäure eigenthümlich aromatisch riechen soll. Bei der in Vorstehendem angedeuteten Darstellung des Methylcrotonsäureäthyläthers nach den Angaben von Frankland und Duppa machte sich allerdings bei dem Vermischen der mit Phosphortrichlorid behandelten Flüssigkeit mit Wasser ein äusserst unangenehmer, knoblauchartiger Geruch bemerkbar, welcher jedoch verschwand, sobald der Aether abgeschieden und rectificirt worden war. Einen pilzartigen Geruch konnten wir nicht wahrnehmen, ebenso wenig wie wir constatiren konnten, dass bemerkenswerthe Verschiedenheiten in dem Geruche des zweimal rectificirten Aethers der Methylcrotonsäure und

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. 9, 1196. 2) ibid. 8, 1036.

dem der Tiglinsäure, bereitet durch Einwirkung von Jodäthyl auf tiglinsaures Silber, vorhanden waren. Die Siedepunkte beider Verbindungen wurden bei 154—156° ermittelt. Verschiedenheiten in der Löslichkeit in Wasser, an welches sie beide nur kleine Mengen abgeben, waren nicht zu bemerken.

Eine weitere Verschiedenheit schien in den Baryumsalzen der beiden Säuren obzuwalten, welche wir daher sowohl aus Methylcrotonsäure, als auch aus Tiglinsäure durch Neutralisation mit Barythydrat und Verdunsten im Vacuum bereiteten. Beide Salze resultirten so in kleinen blättrigen, zu Warzen gruppirten Krystallen, die jedoch auch bisweilen eine compactere Gestalt annehmen. Bei dem Aufbewahren an der Luft verwittern sie mit grosser Leichtigkeit; über Schwefelsäure verlieren sie den gesammten Gehalt an Krystallwasser. Beide Salze sind zwar in Wasser sehr leicht löslich, jedoch durchaus nicht schwierig krystallisirbar, wie es nach den Angaben von Frankland und Duppa für das methylcrotonsaure Baryum den Anschein hat.

Die Analysen beider Salze führten zu der Formel $(C^5H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$. Geuther und Fröhlich geben für tiglinsaures Baryum die Formel $C^5H^7baO^2 + 5H^2O$, die 34,9 % H^2O erfordern würde, an.

Eine gleiche Uebereinstimmung zeigt sich auch in den Calciumsalzen, denen beiden die Formel $(C^5H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$ zukommt. Dieselben sind in Wasser bei weitem weniger löslich als die Baryumsalze; immerhin kann man sie jedoch nicht als schwerlösliche bezeichnen, wie Fittig[1] von dem Calciumsalze der aus dem römischen Chamillenöl dargestellten Tiglinsäure angiebt.

Beide Salze wurden entweder in Gestalt von Blättchen erhalten, oder als kleine weisse undurchsichtige Nadeln, die Conglomerate mit einander bildeten und so ein sternförmiges Aussehen annahmen.

Beide Salze zeigen die charakteristische Eigenschaft: nicht zu verwittern, ja sogar über Schwefelsäure nichts von

1) Berichte d. d. chem. Ges. 10, 515.

ihrem Krystallwassergehalt zu verlieren. — Die Silbersalze beider Säuren resultirten als weisse krystallinische Niederschläge, welche in Wasser nahezu unlöslich sind.

Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat.

Durch die Untersuchungen von Frankland und Duppa ist bereits festgestellt, dass die Methylcrotonsäure durch die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats unter Entwicklung von Wasserstoff in Propionsäure und Essigsäure gespalten wird. War die Tiglinsäure damit identisch, wie es nach den bisher gemachten Angaben den Anschein hatte, so musste auch hier eine gleiche Zersetzung zu erwarten sein. Es wurden zu diesem Behufe 2 g. Tiglinsäure in concentrirter Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit in einem Silbertiegel bis zum Schmelzen eingedampft und hierin so lange erhalten, bis eine Entwicklung von Wasserstoff nicht mehr zu bemerken war. Die Lösung der Schmelze mit Schwefelsäure versetzt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen lieferten ein stark saures Destillat, welches wir nach der Neutralisation mit Ammoniak und Eindampfen auf ein kleines Volum der partiellen Fällung mit Silberlösung unterworfen haben. Die Analyse der einzelnen Fällungen zeigte zur Genüge, dass auch die Tiglinsäure entsprechend der Methylcrotonsäure durch schmelzendes Kali in Propionsäure und Essigsäure zerlegt wird, eine Spaltung, welche in folgender Gleichung einen Ausdruck findet:

$$C^5H^8O^2 + 2KOH = C^3H^5KO^2 + C^2H^3KO^2 + H^2.$$

Nascirender Wasserstoff zeigte in alkalischer Lösung — Natriumamalgam — keine Einwirkung; ein Verhalten, welches die beiden Säuren der Angelicasäure, die nach den Angaben von Kekulé [1] unter analogen Bedingungen ebenfalls nicht verändert wird, zur Seite stellt.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dass rauchende Jodwasserstoffsäure bereits in der Kälte sowohl auf Tiglinsäure als auch auf Methylcrotonsäure unter Bildung von Additions-

1) Lehrbuch II, 275.

producten einwirkt. Um die Einwirkung jedoch zu einer vollständigen zu machen, haben wir vorgezogen, beide Säuren mit rauchender Jodwasserstoffsäure circa 2 Minuten auf 70 bis 80° zu erwärmen. Die Säuren hatten sich bei dieser Temperatur vollkommen gelöst; wurde die Lösung aber abgekühlt, so erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus heissem Wasser resultirten die neuen Verbindungen in Gestalt von glänzenden nadelförmigen Krystallen, welche in kaltem Wasser wenig, mehr dagegen in heissem Wasser löslich waren. Ihre Lösungen liessen sich verdunsten, ohne dass eine Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen sich bemerkbar machte. Tiglinsäure und Methylcrotonsäure verhielten sich in gleicher Weise. Der Schmelzpunkt wurde beiderseits bei 86,5° ermittelt. Beide Verbindungen lassen sich nicht unzersetzt destilliren, da schon bei 170—180° eine vollständige Zerlegung unter Abscheidung von Jod stattfindet.

Die Analyse charakterisirte die beiden in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmenden Verbindungen als Monojodvaleriansäure — Monojodmethyläthylessigsäuren — $C^5H^9JO^2$.

Ihre Bildung dürfte sich nach folgender Gleichung vollzogen haben:

$$\begin{array}{c} \quad\quad CH^3 \\ \quad\quad | \\ CH^3 \quad CH \\ \diagdown \; /\!\!/ \\ C \\ | \\ COOH \end{array} + HJ = \begin{array}{c} \quad\quad CH^3 \\ \quad\quad | \\ CH^3 \quad CH^2 \\ \diagdown \; / \\ CJ \\ | \\ COOH \end{array}$$

Die glatte Ueberführung der Angelicasäure in Valeriansäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 180—200°, welche Ascher [1] bewirkte, liess vermuthen, dass auch bei der Tiglinsäure und Methylcrotonsäure eine gleiche Reaction sich bewirken lasse, durch welche vielleicht das erreicht würde, was wir vergeblich durch Ein-

1) Berichte d. d. chem. Ges. 2, 685.

wirkung von Natriumamalgam versucht hatten. Der Versuch hat unsere Vermuthung bestätigt. Nach dem Erhitzen der beiden Säuren mit Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor auf 160° während 12 Stunden hatte sich die Umwandlung vollzogen. Die Flüssigkeit in den erkalteten Röhren, welche sich ohne jeden Druck öffneten, wurde zur Gewinnung der etwa vorhandenen Valeriansäure mit viel Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Da die ersten Antheile des übergehenden sauren Destillates sich vollkommen frei von Jodwasserstoffsäure zeigten, so konnten sie ohne weitere Reinigung nach der Neutralisation mit Barythydrat und Einengen durch Verdampfen, der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen werden. Es machte sich jedoch keinerlei Krystallisation bemerkbar, sondern resultirten nur syrupartige, allmählig zu einem Firniss eintrocknende Massen, entsprechend den über das Baryumsalz der Methyläthylessigsäure von Wislicenus und Saur vorliegenden Angaben. Die hieraus abgeschiedene, valeriansäureartig riechende freie Säure zeigte nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure einen Siedepunkt von 173—175°; Methyläthylessigsäure nach Wislicenus und Saur bei 173°. Tiglinsäure und Methylcrotonsäure zeigten hierbei ein vollkommen gleiches Verhalten.

Die Analyse des aus dieser Säure dargestellten Silbersalzes zeigte die Zusammensetzung einer Valeriansäure. Es zeigen also diese Versuche, dass auch in dem Verhalten gegen Jodwasserstoff Tiglinsäure und Methylcrotonsäure einander vollkommen gleichen, indem sie eine Valeriansäure liefern, welche nach ihren Eigenschaften und unter Berücksichtigung ihrer Bildungsweise wohl als Methyläthylessigsäure angesprochen werden muss:

$$\begin{array}{ccc} & & CH^3 \\ & & | \\ CH^3 & & CH \\ & /\!/ & \\ & C & \\ & | & \\ & COOH & \end{array} + H^2 = \begin{array}{ccc} & & CH^3 \\ & & | \\ CH^3 & & CH^2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & COOH. & \end{array}$$

Verhalten gegen Brom.

Wird Tiglinsäure und Methylcrotonsäure unter Wasser mit Brom in Berührung gebracht, so verschwindet dasselbe unter merklicher Erwärmung und es entstehen schwere ölige Flüssigkeiten, welche unter Wasser sich wochenlang unverändert erhalten. Bringt man jedoch die Tropfen nach der Einwirkung über Schwefelsäure, so erstarren sie zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die nur von kleinen Mengen eines bromhaltigen öligen Körpers durchsetzt ist. Der feste in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. leicht lösliche Theil lieferte nach dem Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Aether bei der Analyse Zahlen, welche mit einer Dibromvaleriansäure gut übereinstimmen.

Methylcrotonsäure und Tiglinsäure zeigten hierbei ein gleiches Verhalten. Der Schmelzpunkt der aus beiden erhaltenen Bromverbindungen wurde bei 82—83° gefunden. Fittig fand 83—83,5° für die aus der Tiglinsäure des römischen Chamillenöls, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bereitete Bromverbindung. Die bei der Einwirkung von Brom auf beide Säuren auftretende flüssige Verbindung wurde nicht näher untersucht.

Die beiden festen in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmenden Bromverbindungen dürften ihrer Entstehung nach als Dibrommethyläthylessigsäuren zu charakterisiren sein:

```
        CH³                    CH³
        |                      |
CH³     CH                CH³  CHBr
   \   //    + 2Br =         \  /
     C                        CBr
     |                        |
     COOH                     COOH.
```

Diese vollkommene Uebereinstimmung der Tiglinsäure des Crotonöls mit der Methylcrotonsäure in ihren Eigenschaften, Salzen und Zersetzungen, welche in Nachstehendem nochmals zusammengestellt sind, lassen wohl kaum einen Zweifel an der Identität der beiden Säuren.

Krystallform: durchsichtige Täfelchen oder farblose spiessige Nadeln von benzoëartigem Geruch.

	Tiglinsäure.	Methylcrotonsäure.
Schmelzpunkt	64⁰	64⁰;
Siedepunkt	196 — 197⁰ (uncorr.)	196 — 197⁰ (uncorr.);
Siedepunkt d. Aethyläthers	154 — 156⁰ (uncorr.)	154 — 156⁰ (uncorr.);
Baryumsalze	$(C^5H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$	$(C^5H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$;
Calciumsalze	$(C^5H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$	$(C^5H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$;

Silbersalze: weisse krystallinische Niederschläge;
Schmelzendes Kalihydrat: Wasserstoff, Essigsäure, Propionsäure;
Nascirender Wasserstoff (Na-Amalg.): keine Einwirkung;
Jodwasserstoffsäure: Monojodvaleriansäure, Schmelzpunkt 86,5⁰;
Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor: Methyläthylessigsäure, Siedepunkt 173 — 175⁰;
Brom: Dibromvaleriansäure, Schmelzpunkt 82 — 83⁰.

Notiz über die über 200⁰ siedenden flüchtigen Säuren des Crotonöls.

Die Ausbeute an flüchtigen, über 200⁰ siedenden Säuren, welche wir aus der Unterlauge der Crotonölseife gewonnen haben, war im Vergleich mit den niedriger siedenden nur als eine geringe zu bezeichnen. Durch wiederholte fractionirte Destillation zerlegten wir den zwischen 200 und 270⁰ übergehenden Theil in Fractionen:

1) von 205 — 210⁰, 2) von 231 — 250⁰, 3) von 250 — 270⁰.

Die Menge der letzten Fraction war eine so geringe, dass wir Analysen davon nicht ausgeführt haben, umsomehr als in derselben jedenfalls keine einheitliche Substanz vorlag.

Die zweite, wohl ebenfalls kaum eine einheitliche Säure bildende Fraction, lieferte bei den Analysen Zahlen, welche auf eine Säure der Oelsäurereihe von der Zusammensetzung $C^7H^{12}O^2$ hinwiesen. Ob aber die untersuchte Säure eine einheitliche und ihrer Zusammensetzung nach somit der Dammalursäure zur Seite zu stellen ist, oder ob sie nur aus einem Gemenge der Säuren von der Formel $C^6H^{10}O^2$ und

$C^8H^{14}O^2$ besteht, haben wir nicht entscheiden können. Die erste, der Menge nach am meisten betragende Fraction lieferte bei wiederholter Destillation einen fast genau bei 208° übergehenden Antheil, dessen Analysen die Formel $C^6H^{10}O^2$ ergaben.

Die Säuren, welche in der Acrylsäurereihe mit einem Gehalt an sechs Atomen Kohlenstoff bekannt sind, sind die feste Aethylcrotonsäure, Schmelzpunkt 39,5°, die flüssige Hydrosorbinsäure, Siedepunkt 204,5° und die ebenfalls flüssige Pyroterebinsäure, Siedepunkt 210°. Mit welcher der beiden letzteren die von uns untersuchte Säure jedoch zu identificiren ist, oder ob etwa ein Gemisch aus beiden vorlag, haben wir bei den kleinen Mengen, welche von diesen Stoffen in dem Crotonöl enthalten sind, nicht entscheiden können.

Können daher diese Angaben keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit machen, so stellen sie es doch immerhin ausser Zweifel, dass jene Säuren nicht Glieder der Fettsäurereihe, sondern der Oelsäurereihe, deren Hauptrepräsentant die Oelsäure, sich ja, wie Schlippe nachgewiesen hat, in bedeutender Menge in Crotonöl findet.

Zur Löslichkeit von Schwefel und Phosphor.

Von Dr. G. Vulpius in Heidelberg.

Angeregt durch die Beobachtung Leo Liebermann's, dass Schwefel in concentrirter Essigsäure löslich, konnte ich schon vor einigen Monaten constatiren, dass diese Säure auch Phosphor in ziemlicher Menge aufzulösen vermag. Versuche darüber, ob auch andere Glieder der Fettsäurereihe auf die beiden genannten Elemente lösend wirken, mussten damals wegen Mangels an Zeit unterbleiben, sind nun aber wenigstens für die Ameisensäure ausgeführt worden. Dabei hat es sich gezeigt, dass die stärkste zur Verfügung stehende Ameisensäure von 1,220 spec. Gew. nur unerhebliche Mengen Schwefel aufzunehmen vermochte. Bei 100° C. waren zur Lösung von 1 Theil Schwefel 2800 Theile dieser Ameisen-

säure erforderlich und auch diese geringe Menge aufgenommenen Schwefels scheidet sich beim Erkalten in Form eines weissen, in der dadurch milchig erscheinenden Flüssigkeit suspendirt bleibenden Pulvers nahezu vollständig wieder aus. Weniger stark macht sich beim Verdünnen mit Wasser eine Wiederausscheidung dem Auge bemerklich, vorausgesetzt, dass auch das Verdünnungsmittel gleiche Temperatur mit der Lösung hat. Ist das zugegossene Wasser kalt, so entsteht eine sehr starke milchige Trübung; man würde jedoch irren, dieselbe auf Rechnung der Verdünnung zu schreiben, sie ist der Hauptsache nach ein Effect der Abkühlung. Es findet also für die Lösung des Schwefels in Ameisensäure das Umgekehrte statt wie bei der Lösung des Phosphors in Essigsäure; hier tritt durch Verdünnung der heissgesättigten Lösung mit Wasser eine starke, beim Abkühlen eine sehr geringe Wiederausscheidung des gelösten Körpers ein, während dort beim Erkalten eine bedeutende, beim Verdünnen mit Wasser dagegen nur eine schwache Ausscheidung beobachtet wird. Ist schon die Löslichkeit des Schwefels in Ameisensäure eine so geringe, so wird die des Phosphors in der nämlichen Säure als eine spurweise zu bezeichnen sein. Lässt man erwärmte Ameisensäure stundenlang auf Phosphor einwirken, so resultirt zwar eine Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz sich ganz wenig trübt, aber beim Erkalten klar bleibt und an der Luft im Dunkeln kaum phosphorescirt. Ihr Gehalt an Phosphor dürfte ein Zehntausendstel schwerlich übersteigen.

Es wird nun durch Versuche mit Propionsäure, Buttersäure u. s. w. zu ermitteln sein, ob alle Glieder dieser Säurereihe ein gewisses Lösungsvermögen für Schwefel und Phosphor besitzen. Für diese Annahme spricht ausser dem Verhalten von Ameisensäure und Essigsäure die Thatsache, dass ein einzelnes höheres Homologon, die Stearinsäure, in höherer Temperatur bedeutende Mengen von Schwefel und nicht unerheblich Phosphor aufzunehmen vermag. Diese Lösungen können ihrerseits in warmem Alkohol aufgenommen werden, ohne dass eine Wiederabscheidung des gelöst gewesenen Schwefels

oder Phosphors sich bemerklich macht. Man könnte also auf diesem Wege, da die alkoholische Lösung der phosphorhaltigen Stearinsäure beim Erkalten gelatinirt, eine opodeldocartige Anwendungsform des Phosphors sich verschaffen.

Ueber mechanische Reinigung von Quecksilber.

Von Demselben.

Bei Absperrung von Gasen über Quecksilber und den damit verbundenen Manipulationen wird das letztere nach wiederholtem Gebrauch sehr bald an der Oberfläche schmutzig und dadurch in vielen Fällen für den gleichen Zweck unbrauchbar. So wurden uns von dem hiesigen pathologisch-anatomischen Institut mehrmals grössere Mengen von stark verunreinigtem Quecksilber mit der Bitte übergeben, dessen Reinigung in einfacher Weise zu versuchen. Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether und nachheriges Trocknen mit Filtrirpapier erfüllte den Zweck nur sehr unvollkommen, weil, wenn auch der Schmutz entfernt war, an seiner Stelle nunmehr zahlreiche Papierfäserchen den Spiegel der Oberfläche trübten. Dagegen kommt man in überraschend einfacher Weise zum Ziele, wenn man den untersten Theil eines kleinen trockenen Faltenfilters aus starkem Papier etwa zehnfach mit einer recht groben Nadel durchlöchert, dasselbe in einen entsprechenden Trichter bringt und das Quecksilber aufgiesst. Solange das Filter ziemlich voll, der Druck also stark ist, rinnt das Quecksilber in blanken Tropfen von selbst in den untergestellten Behälter, später muss das Abfliessen durch Rütteln unterstützt werden, bis etwa noch 1—2 Procent des Quecksilbers auf dem Filter sich befinden. Auf diesem Reste, sowie an den Filterwänden hat sich alsdann sämmtlicher Schmutz der ganzen Quecksilbermenge gesammelt und wird sich eine anderweitige Verwerthung oder Verarbeitung dieser kleinen Verlustmenge wohl stets ergeben, während die Hauptmasse des Metalls jetzt wieder tadellos blank und zu jedem Zwecke tauglich erscheint.

Ueber das Verhalten des vulkanisirten Cautchouc zu Leuchtgas.

Von Demselben.

Geraume Zeit hindurch war in einem Zimmer, worin ein Cautchoucschlauch die Zufuhr von Leuchtgas zu einer Stehlampe vermittelte, besonders in den Morgenstunden ein deutlicher Gasgeruch beobachtet worden, welcher in der Nähe des erwähnten Schlauches am stärksten auftrat. Alle Verbindungen und Hahnen waren absolut dicht, es musste also ein Entweichen des Gases durch die Schlauchwandungen hindurch stattgefunden haben. Es drängte sich zunächst die Frage auf, ob nicht dem vulkanisirten Cautchouc die Eigenschaft zukomme, das Leuchtgas oder einzelne Bestandtheile dieses Gasgemenges gewissermaassen zu absorbiren und unter dem Einflusse eines bestimmten Druckes durch seine Substanz hindurch diffundiren zu lassen. Zur Entscheidung derselben wurden in einem gemessenen und über Quecksilber abgesperrten Volumen Leuchtgas zahlreiche Stücke des gleichen Cautchoucschlauches mit frischen Schnittflächen aufgehängt und unter Berücksichtigung der äusseren Temperatur- und Druckverhältnisse constatirt, dass auch nicht die geringste Abnahme des Gasvolumens, somit auch lediglich keine Absorption des Gases durch die Schlauchsubstanz stattfand. Folglich blieb nur die Annahme übrig, dass solche Gummischläuche nicht absolut dicht, sondern in einem hinreichenden Grade porös sind, um bei lange dauernder Füllung mit Gas einer gewissen Menge desselben den Durchgang zu gestatten. In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass jeder Gasgeruch in dem betreffenden Lokale verschwand, nachdem der Schlauch seiner ganzen Ausdehnung nach einen Anstrich von Wasserglas erhalten hatte.

Zersetzung des schwefelsauren Bleioxydes durch Chlornatrium.

Von Dr. F. Matthey in Saalfeld.

Eines der Elemente, welche am häufigsten dem studirenden wie dem schon in der Praxis thätigen Chemiker unter die Hände kommen, ist das Blei. Schon in den ältesten Zeiten bekannt, sind seine Verbindungen mit von den ersten gewesen, welche genauer bestimmt wurden, so dass man ihre Kenntniss für eine höchst vollständige halten sollte. Gleichwohl bieten allein schon diese noch sehr reichlichen und dankbaren Stoff für den entdeckungseifrigen Chemiker.

Von der Zahl der Oxychloride, Oxysulfate und anderer basischer Verbindungen scheinen nicht wenige aus alten Handbüchern selbst in unsere neuesten Lehrbücher herüber genommen worden zu sein, für die der Existenzbeweis noch nicht so unumstösslich geliefert worden ist, als es den Anschein hat, während das Vorhandensein anderer sehr viel Wahrscheinliches für sich hat. Selbst die bestimmter charakterisirten zeigen bei näherer Betrachtung noch manche unbeobachtete Seite und in Berührung mit anderen Reactionen, welche wenig oder ganz unbekannt sind.

Zu den bereits im Technolog (Jena 1877) auch mit Rücksicht auf ihren pract. Werth behandelten Reactionen kann ich heute eine andere derselben Verbindung, des Bleisulfats, zufügen, welche bisher nicht bekannt geworden sein dürfte und die um so interessanter ist, als sie unseren bisherigen Erfahrungen über die Umsetzungen desselben widersprechend ist.

Die Verarbeitung eines grösseren Posten Glätte zu Chromgelborange sollte mit der einer Portion rohen schwefelsauren Bleies verbunden werden. Zu diesem Behufe wurde in gewohnter Weise eine Nassmühle ausser mit 100 Pfund sog. Schuppenglätte noch mit 50 Pfund Bleisulfat beschickt und eine heisse Lösung von 15 Pfund Chlornatrium zugefügt. Trotz längeren Wartens wollte sich die Reaction, welche ich schon zu Hunderten von Malen

beim Vermischen von Glätte und Kochsalz allein bemerkt hatte, nicht zeigen, die Masse quoll auch später so gut als gar nicht auf (unter Bildung eines sehr basischen Oxychlorids) und da an eine Wirkung des Bleisulfats in einem oder dem anderen Sinne nicht gedacht werden konnte, wurde das Misslingen der Operation einer allzuniedrigen Temperatur zugeschrieben.

Schon nach einigen Stunden aber bedeckte sich die Oberfläche des Gemisches mit einer Kruste schön ausgebildeter Krystalle, die sich pfundweise mit einem Löffel abnehmen liessen und bei der Prüfung als Glaubersalz ($SO^4 Na^2 + 10 OH^2$) erwiesen.

Dieses Resultat war im höchsten Grad frappirend, eine so grosse Menge feinst vertheilten Bleioxydes resp. ganz basischen Chlorids und eine nicht geringe von Schwefelsäure an Natrium gebunden in Lösung und in Krystallen! Wäre diese Erscheinung in einem grossen Laboratorium beobachtet worden, so wäre der Gedanke eines sinnigen Schabernacks von Seiten eines Collegen naheliegend gewesen. Diese Möglichkeit war hier ausgeschlossen, nur die eines Versehens blieb noch offen, die jedoch nach Prüfung aller angewandten Materialien und Wiederholung der Operation auch schwand.

Nachdem ferner die Ueberzeugung gewonnen, dass Na Cl auf Bleisulfat ohne Wirkung, sobald die Mitanwesenheit des Bleioxyds ausgeschlossen, wurden zunächst einige Vorversuche zur Gewinnung der erforderlichen Anhaltepunkte angestellt.

30,3 g. reines Bleisulfat und

22,3 - - Bleioxyd wurden sorgfältig in Wasser mit einander verrieben, in eine geräumige Kochflasche gespült und auf dem Dampfkessel einige Stunden erwärmt. Mit der Erwärmung änderte sich die Farbe des Gemisches vom gelblichen Ton feiner Glätte in einen fast rein weissen; dabei verdickte sich dasselbe ganz auffällig — das sichere Zeichen einer Reaction zwischen beiden Verbindungen — so dass ein tüchtiges Umschütteln unerlässlich war, wollte man die Substanzen nicht an den Gefässwänden anbacken lassen und der Einwirkung des zuzusetzenden Na Cl theilweise entziehen.

Nach dem Zufügen des letzteren in der äquiv. Menge von 11,70 g. wurde das Erwärmen und Umschütteln fortgesetzt, nach ca. 6 Stunden das Ganze erkalten lassen und sodann filtrirt.

Von dem auf 1000 C.C. gebrachten Filtrat, das neben Kochsalz die durch Umsetzung aus Bleisulfat enthaltene Schwefelsäure-Menge an Natrium gebunden enthalten musste, 200 C.C. zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Ba Cl benutzt.

Der dabei erhaltene schwefels. Baryt wog 2,250 g., hieraus berechnen sich 0,773 g. SO^3 entspr.

1,372 - Na^2SO^4

oder 2,930 - $PbSO^4$;

sonach hätten von der angewendeten Sulfatmenge 14,65 g. sich mit 5,660 g. Na Cl umgesetzt.

Auch dieser Versuch ist mehrfach wiederholt worden unter Verkürzung und Verlängerung der Einwirkungsdauer; das Resultat blieb bis auf geringe Unterschiede dasselbe. Die umgesetzte Menge des Sulfats betrug zwischen 13,85 und 15,65 g., das höhere Resultat stand in einem erklärlichen Zusammenhang mit der Dauer des Erwärmens c. häufigerem Agitiren der Masse.

Die anfänglich gemachte Beobachtung war vollständig bestätigt, die Art der Mitwirkung der Glätte jedoch noch ganz unaufgeklärt. Um darüber wenigstens etwas Licht zu gewinnen, ist der obige Versuch dahin abgeändert worden, dass das Oxyd um die Hälfte, also auf 33,45 g. erhöht wurde, es ergab sich jedoch, dass die Umsetzung nicht gefördert, sondern zwischen den obenangegebenen Grenzen blieb. Die Reduction aber um die Hälfte, also auf 11,50 g. hatte einen wesentlich andern Erfolg: 200 C.C. des auf 1 Ltr. gebrachten Filtrats ergaben auf Ba Cl-Zusatz nur 1,85 g. Bariumsulfat, demzufolge sich der Totalumsatz des schwefelsauren Bleis auf 12,05 g. berechnen würde.

Hieraus liess sich freilich kein anderer Schluss ziehen, als dass innerhalb gewisser Grenzen die Intensität der Reaction mit der Menge des vorhandenen Bleioxyds in einem directen Verhältnisse stehe, wenn auch nicht im äquivalenten. Eine weitere Variation des Versuches, die Verminderung des

$NaCl$-Zusatzes auf 5,85 g. hatte das ziemlich vorauszusehende Resultat, dass damit auch die Quantität der in Lösung gehenden Schwefelsäure nahezu auf die Hälfte zurückging und bei dem einen Versuche 7,82 g. schwefels. Blei, im andern 6,75 g. schwefels. Blei entsprach.

Die Bestimmung des mit der Umsetzung mitunterlegenen $NaCl$-Gehaltes unterliess ich bei diesen Versuchen, denn sie musste meines Erachtens nach genau im umgekehrten Verhältniss zu dem in Sulfat verwandelten stehen.

Zum Beweis dieser Annahme wurde noch ein Versuch angestellt und zu diesem Zwecke

15,20 g. $PbSO^4$; 5,30 g. PbO und 5,850 $NaCl$

in erwähnter Weise behandelt.

Das Filtrat, nachweisbar ohne andere Verbindungen, als die des Chlors und der Schwefelsäure mit dem angewandten Alkalimetall und Spuren von Bleisulfat auf 1000 C. C. verdünnt, enthielt in 300 C. C.

0,694 g. Chlor (gef. 2,801 g. $AgCl^2$)

in 400 C. C.

0,632 g. SO^3 (gef. 1,84 g. Ba^2SO^4)

in 1000 C. C. also: 2,313 g. Cl entspr. 3,812 g. $NaCl$
und 1,580 - SO^3 - 2,555 - Na^2SO^4
entstanden aus: 2,105 - $NaCl$

Der beim Aussüssen mit Wasser gebliebene Rückstand wurde in einem geringen NO^3H-Ueberschuss gelöst und die Lösung gleichfalls auf 1000 C. C. gebracht.

300 C. C. auf Chlor geprüft ergaben

1,540 g. $AgCl^2$ oder 0,381 g. Cl,

in 400 C. C. derselben Lösung fanden sich 3,463 g. Pb (entspr. 5,07 g. $PbSO^4$). Sonach hätte der in verdünnter Säure gelöste Rückstand enthalten 1,270 g. Cl
und 8,658 - Pb, dagegen blieben darin unlöslich 9,65 - bestehend aus reinem Bleisulfat.

Das an Blei gebundene Chlor ist wohl ohne Zweifel der dafür in Lösung gegangenen SO^3 äquivalent, denn berechnet man dasselbe auf $NaCl$, so erhält man 2,09 g., während die Umrechnung aus dem gefundenen Natriumsulfat 2,105 ergab,

eine Uebereinstimmung, wie sie bei der Mangelhaftigkeit der verfügbaren Materialien wohl nicht besser erwartet werden konnte.

Es blieb nun noch zu eruiren, ob und wie weit sich durch successive Behandlung des Gemisches von Bleisulfat und Oxyd mit Kochsalz, Auswaschen des gebildeten Glaubersalzes und erneute Einwirkung jenes Salzes auf die noch nicht transformirten Bleisulfattheile die Umsetzung sich fortsetzen ev. ganz vollständig erreichen lasse.

Obwohl die Innehaltung der äquivalenten Verhältnisse zwischen den 3 Verbindungen kaum eine Berechtigung mehr hatte, so wurden der Einfachheit halber dieselben auch jetzt beibehalten und demnach:

30,30 g. Sulfat
11,15 - Oxyd

und 11,70 - Kochsalz ganz in früherer Weise auf einander wirken lassen.

Das Filtrat von 1000 C.C. enthielt in 200 C.C. 0,668 g. SO^3 (gef. 1,950 g. Ba^2SO^4.)

Der gebliebene Rückstand nochmals sorgfältigst ausgewaschen, abermals mit 11,70 g. Na Cl behandelt, gab wiederum so viel SO^3 ab, dass in 200 C.C. des auf das gleiche Volum gebrachten Filtrats

0,511 g. SO^3 (entspr. 1,51 g. Ba^2SO^4)

gefunden werden konnten.

Unter Einhaltung derselben Bedingungen wurde der Versuch nun weiter verfolgt und fanden sich bei der 3. Station nur

0,296 g. SO^3 in 300 C.C.,

in 4. aber 0,396 g. SO^3 in 350 C.C. (Die ursprünglichen und die neuformirten Bleiverbindungen hatten sich beim Erwärmen in kleine Klümpchen zusammengeballt und waren zur Begünstigung der Kochsalzwirkung zuvor fein zerdrückt worden.)

Als der folgende Versuch nur noch in 300 C.C.

0,0171 g. SO^3 in Lösung finden liess, musste ich entweder die gesammte Bleisulfatmenge als umgesetzt oder auch die Wirkungsfähigkeit der Glätte für erschöpft halten.

Von diesen Annahmen konnte sowohl erstere, wie letztere giltig sein, denn an der Hand der die Einwirkung controlirenden SO^3-Bestimmungen liesse sich nachweisen, dass die Totalmenge der in eine lösliche Verbindung übergegangenen SO^3 beträgt bei der

I.	Operation	3,340 g.
II.	-	2,555 -
III.	-	0,987 -
IV.	-	1,131 -
V.	-	0,057 -
	in Summa:	8,070 g.,

woraus sich eine durchaus vollständige Umsetzung hätte erschliessen lassen sollen.

Die Bestimmungen waren jedoch ohne Rücksicht auf die nicht geringe Löslichkeit des Bleisulfats, zumal in neutralen Lösungen und den merklichen Schwefelsäuregehalt des Kochsalzes nur zum Zweck des Verfolgs der Reaction ausgeführt, um ihnen allzugrosse Genauigkeit zu vindiciren.

Der letzte Filterrückstand wurde nach Ablauf der 1000 C.C. Filtrat — welche der Untersuchung auf SO^3 bestimmt gewesen waren — noch weiter ausgewaschen, um die letzten Spuren von Kochsalz zu entfernen, die noch geblieben waren, als die geringe Menge Natriumsulfat schon längst keine Reaction mehr gab, ein Verfahren, welches auch bei den vorhergehenden Versuchen eingehalten worden war.

Es bestätigte sich dabei die auch dort schon gemachte Beobachtung, dass die Chlorreaction sehr merklich blieb trotz längeren Auswaschens und dass sie mit der Temperatur des Waschwassers sich steigerte und auch verminderte. Die Folgerung, dass dabei ein anderes Chlorid als das des Natriums mit in Lösung gehen mochte, ist später durch Versuche bestätigt worden.

Der Rückstand ist bei 100° ca. 12 Stunden getrocknet und zu den nachfolgenden Untersuchungen benutzt, nachdem sein Gewicht zu 34,10 g. bestimmt worden. Bei der Lösung von 15 g. d i e s e r S u b s t a n z in verdünnter Salpetersäure

blieb ein Rückstand von 2,12 g., bestehend in nicht umgesetztem Bleisulfat; die Hälfte der Lösung gab mit Silbernitrat versetzt 3,310 g. Ag Cl entspr. 0,818 Chlor, die andere unter Einhaltung aller zu dieser Bestimmung nothwendigen Vorsichtsmaassregeln ein Quantum Bleisulfat, welches 4,770 g. metall. Bleiäquivalent war.

Der Rest bestand, wie schon beim Auflösen in Säure hinreichend zu erkennen gewesen, fast ganz in CO^2, welche die Glätte während der ziemlich langen Dauer der Arbeit aufgenommen haben konnte.

Ihre Bestimmung in $7^1/_2$ g. ergab 0,507 g., ein Quantum, welches kaum erwartet wurde, aber doch genügend erklärlich war.

Nehmen wir diese Kohlensäuremenge mit der äquivalenten Menge Bleioxyd zu neutraler Verbindung vereinigt an, so müsste dieselbe 2,569 g. PbO für sich in Anspruch nehmen; die dem entsprechende Ziffer von 2,385 Pb von dem oben gefundenen abgezogen, blieb eine gleichgrosse Menge für die Vereinigung mit Chlor übrig.

Die Berechnung sowohl dieses Bleirestes, als auch umgekehrt die des gefundenen Chlors auf $Pb Cl^2$ ergiebt in beiden Fällen fast ganz genau 3,203 g. PCl^2. $7^1/_2$ g. angewandte Substanz enthalten also:

1,060 g. Bleisulfat (in Salpeters. unlöslich geblieben)
3,077 - Bleicarbonat ($Pb CO^3$)
und 3,202 - Chlorid ($Pb Cl^2$)
und 0,160 -, welche wir wohl ohne Bedenken für beim Trocknen noch nicht entferntes Wasser ansehen dürfen.

Betrachten wir zunächst das gegenseitige Verhältniss der bestimmten Bleisalze, so lässt sich ohne Schwierigkeit erkennen, dass wir dieselben in einem fast ganz genau äquivalenten vor uns haben, das uns zur Annahme einer Doppelverbindung eines Blei-Chlorcarbonats von der Zusammensetzung $Pb^2 CO^3 Cl^2$ berechtigen dürfte, denn, eine verschwindende Differenz abgerechnet, ergiebt sich für das erhaltene Resultat der Analyse, wie für die Formel der procentischen Zusammensetzung auf

51,01 % PCl^2 und 48,99 % $Pb\,CO^3$ oder
75,96 % Pb, 13,02 % Cl und 8,17 % CO^2.

Eine solche Verbindung ist auch im Lehrbuche der Chemie von Geuther aufgeführt. Leider fand ich darüber keine andere Angabe, als dass dieselbe auch natürlich — und was für die Annahme einer solchen besonders wichtig, — krystallinisch vorkommt, während als künstliche Darstellungsmethode das Kochen von Bleicarbonat mit Bleichloridlösung in äquivalentem Verhältniss angegeben wird.

Da ich mich jedoch durch einen Versuch überzeugte, dass das von mir erhaltene Präparat bei längerem Erwärmen mit Wasser ganz bedeutende Mengen von Chlorblei an dasselbe abgab, die Verbindung also von sehr geringer Constanz sein könnte, möchte ich von der Constituirung einer Formel für das erhaltene Resultat abstehen, so verlockend dies sein dürfte.

Begnügen wir uns damit, zu constatiren, dass das Product der Einwirkung Chlorblei und schwefels. Natrium ist und das durch die zufälligen Umstände in Carbonat umgewandelte Bleioxyd, dessen Verhältniss zu jenem sich hier gewiss nur zufällig zu einem äquivalenten gestaltet, nur die Rolle des Vermittlers gespielt hat. Der Beweis für diese Behauptung ist leicht darin zu finden, dass das Carbonat in ganz directem Verhältniss zur benutzten Oxydmenge steht. Wie bereits oben angeführt, betrug die Gesammtmenge des gewonnenen Bleichlorcarbonats einschliesslich des noch unzersetzten Sulfats 34,10 g.; die in 7½ g. an CO^2 gebunden gefundene Oxydmenge war zu ca. 2,57 g. bestimmt worden, in 34,108 betrug sie somit 11,70 g., eine Ziffer, welche ziemlich genau die des zum Versuch benutzten Bleioxyds deckt.

Die Carbonatisirung desselben hat mit der erfolgten Reaction zwischen Bleisulfat und Natriumchlorid sicher nichts zu thun, im Gegentheil ist die Zunahme der CO^2 gegen Ende der Arbeit die ausschliessliche Ursache, dass die Umbildung immer mehr abnahm und schliesslich sich nicht weiter fortsetzen liess, als das Bleioxyd in neutrales Carbonat überge-

führt war, obwohl noch 4,82 g. Sulfat unberührt vorhanden waren.

Da wie schon bemerkt, das Bleichlorid sich sehr leicht vom Carbonat trennen liess, also wohl erst recht ohne solches leicht in Lösung mit überging, so erklärt sich, dass die Totalmenge des mit Chlor verbunden gefundenen Bleies, einschliesslich des noch mit SO^3 zusammen gebliebenen, nicht dem Quantum Bleisulfat entspricht, welches in Arbeit genommen war. Der Ausfall ist sogar sehr bedeutend, auch wenn man annimmt, dass auch Bleisulfat als solches reichlich in die Waschwässer mit übergegangen, wofür die zu gross ausgefallenen SO^3-Bestimmungen bei obigen 5 Controlen beweisführend auftreten.

Die z. Theil mehr als mangelhaften Hilfsmittel, welche mir zu Gebote stehen, ermöglichen mir leider nicht zu bestimmen, welche Mengen Bleisulfat und Bleichlorid sich neben Alkalisulfaten in Lösung halten können, ohne sich sichtbar umzusetzen, d. h. sich auszuscheiden, so interessant und erwünscht die Versuche auch sein mögen.

Zweifelsohne wirken wie Kochsalz auch Chlorkalium und Chlorammonium und auch das Chlorid des den Alkalimetallen so nahe stehenden Magnesiums in ähnlicher Weise auf Bleisulfat, wenn Bleioxyd gegenwärtig; von letzterem ist dies bereits von mir nachgewiesen, nur ist die Reaction schwächer, die Intensität derselben den angestellten Versuchen nach nur halb so gross als bei Anwendung des ersteren.

Kleine Mittheilung aus der pharmaceutischen Praxis.

Von C. Schneider in Sprottau.

Comprimirte Vegetabilien in Blechbüchsen.

Ein Gespräch bei Gelegenheit der General-Vers. des D. A. V. in Hamburg mit Herrn Dr. Ulex, welcher die Freundlichkeit hatte, mir vieles Interessante über die Verhältnisse der amerikanischen Pharmacie mitzutheilen, war die Veran-

lassung, den Versuch zu wagen, den Amerikanern Etwas nachzumachen, was mir als ganz besonders rationell einleuchtete, nehmlich: Die Aufbewahrung der Vegetabilien und die Abgabe derselben an das Publikum in gepresstem Zustande. — Die Amerikaner pressen ihre vegetabilischen Arzneistoffe in kleine Papier-Päckchen mit einer Art Carton-Umhüllung und geben sie mit Signatur dem Publikum ab. — Ich hielt diese Art der Packung für weniger practisch und theurer als Blechbüchsen (von verzinntem Eisenblech), weil letztere gewaschen und getrocknet unendlich lange zu demselben Zwecke benutzt werden können. Seitdem presse ich Blüthen, Blätter, Kräuter und Wurzeln, frisch gesammelt in cylindrische Blechbüchsen von verschiedener Grösse, (nachdem dieselben zuletzt im Trocken-Ofen bis zur Zerreiblichkeit ausgetrocknet) noch warm mit einem Porzellan-Pistill fest, verschliesse die kleinen Büchsen dicht mit Korken, die grösseren mit flachen Blechkappen, und signire dieselben mit den gebräuchlichsten deutschen Namen. — Nach fast dreijähriger Erfahrung kann ich versichern, dass ich mit diesem Verfahren ganz vortreffliche Resultate erzielt und eine Veränderung der Vegetabilien — auch der narkotischen Kräuter — selbst nach mehrjähriger Aufbewahrung nicht wahrgenommen habe, welche den Einflüssen des Witterungswechsels, und damit den Entwicklungsbedingungen niederer Organismen entzogen, ihre frische schöne Farbe, Geruch und medicinische Wirksamkeit bewahren. Um mich ganz sicher zu stellen, habe ich vor Einführung der Neuerung den Versuch gemacht, mehrere nur zur Hälfte mit Vegetabilien angefüllte, mit Kork sorgfältig verschlossene Blechbüchsen einige Wochen lang in einem feuchten Keller aufzustellen. Am Ende des Versuchs war keine Veränderung an den Vegetabilien wahrzunehmen, und erschienen dieselben völlig frisch und trocken.

Das Publikum hat die Neuerung über alles Erwarten gut aufgenommen, und sich schnell und willig mit der Hinterlegung des Selbstkostenpreises (als Pfand) für die Blechbüchse einverstanden erklärt, die Familien haben sich kleine Hausapotheken mit den gebräuchlichsten Thee's eingerichtet,

und die Hausfrauen finden in dieser Einrichtung ein Analogon ihrer Frucht- und Gemüse-Conserven.

Das Einstopfen der Vegetabilien in die Blechbüchse ist zwar ein wenig mühsam, diese Mühe belohnt sich aber zehnfach in der Ersparniss an Aerger und Zeitverlust wegen Verderbens und Schimmelns, und sogar pecuniär durch die verminderte Ergänzung selbst der narkotischen Vegetabilien.

Alkaloïdbestimmung der Bolivia-Chinarinden auf der internationalen Gartenbauausstellung in Amsterdam.

Von Professor W. Stoeder in Amsterdam.[1]

Auf der im Jahre 1877 zu Amsterdam abgehaltenen internationalen Gartenbauausstellung bildete die Chinaausstellung einen wichtigen und im hohen Grade interessanten Theil. Neben den Producten der javanischen Chinacultur erschien in dieser Abtheilung von besonderem Werthe eine Sammlung bolivianischer Chinarinden von dem niederländischen Consul E. Schuhkraft herrührend und so vollständig, wie kaum jemals eine derartige Collection gewesen, von der merkwürdigen Monopol-China an, deren Mutterpflanze längst ausgerottet, aber höchst wahrscheinlich noch von Weddell (1846) und Markham (1859) bewundert wurde, bis zu den ganz werthlosen Rinden herab, welche die eingeborenen Chinasammler (Cascarilleros) betrügerischer Weise unter die guten Sorten mengen, unter 27 Nummern in anschaulicher Weise gruppirt. Durch die Bemühungen Schuhkraft's, dessen Verdienst die Jury durch Ertheilung der silbernen Medaille mit Recht ehrte, ist es möglich geworden, zum ersten Male eine Alkaloïdbestimmung in Calisayarinden auszuführen, deren Ursprung von einer bestimmten Rindenspecies festgestellt worden ist, oder deren Abstammung doch mit grösserer Sicherheit bekannt ist und an Ort und Stelle festgestellt

---

1) Aus Haaxmann's Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland mitgetheilt von Th. Husemann.

wurde. Die bisher ausgeführten derartigen Analysen haben für die Sorte insofern wenig Werth, als die im Handel vorkommende Calisaya-China in der Regel einen gemengten Handelsartikel darstellt, dessen Abstammung und Ursprung nicht mit Sicherheit zu ermitteln ist. Die durch die wohlwollende Vermittelung von Professor C. A. J. A. Oudemans und Dr. H. F. R. Hubrecht erhaltenen Proben waren grösstentheils Fragmente längerer Stücken und Röhren und repräsentirten desshalb sehr gut die zu untersuchende China.

Was die bei der Analyse befolgte Methode anlangt, so wurden für jede Alkaloïdbestimmung 25 g. pulverisirte Chinarinde mit 10 g. Calciumhydroxyd und 60 g. Wasser in der Weise gemengt, dass zuerst der Kalk in dem Wasser sorgfältig vertheilt und dann das Chinapulver zugesetzt wurde. Der erhaltene homogene Brei wurde stets mindestens 24 Std., während welcher Zeit wiederholtes Umrühren stattfand, bei Seite gestellt und dann erst auf dem Wasserbade durch gelindes Erwärmen vollkommen ausgetrocknet. Das fein verriebene, vollkommen homogene Pulver wurde nun in einen zur Ausführung der betreffenden Analysen besonders geeigneten Deplacirungs-Destillations-Apparat gebracht, welcher es ermöglicht, das zeitraubende und lästige Auskochen des Chinakalkes mit Spiritus nach De Vrij und Moens zu vermeiden und der eine Modification der früher von Payen, Maumené, Cazeneuve und Caillol angegebenen Apparate darstellt. Als Deplacirungsflüssigkeit wurde 92 % Spiritus, welcher 20 % Chloroform enthielt, benutzt, eine Mischung, die sich ganz vorzüglich nicht allein wegen ihres besonders hohen Lösungsvermögens für Chinaalkaloïde hierzu eignet, sondern auch weil sie die Alkaloïde in weit reinerem Zustande aufnimmt, als der unverdünnte Alkohol dies thut. Der betreffende Apparat, welcher von Steinhoff in ausgezeichneter Weise aus Glas angefertigt wird, hat den grossen Vortheil, dass er Stunden, ja Tage lang ohne besondere Mühe in Gang gehalten werden kann und dass zum Ausziehen nur eine sehr geringe Flüssigkeitsmenge nöthig ist, so dass für jede Chinaprobe nur 100 g. der angegebenen Mischung von Alkohol

und Chloroform nothwendig sind. Auf eine genaue Beschreibung des fraglichen Apparats muss hier verzichtet werden und sei nur erwähnt, dass bei Bearbeitung von 25 g. Chinapulver von mittlerem Alkaloïdgehalt der Apparat ca. 6 Std. im Gange erhalten werden muss. Nachdem die Operation vollendet ist und nach geschehener Abkühlung überzeugt man sich, ob alle Chinaalkaloïde ausgezogen seien. Es geschieht dies einfach in der Weise, dass man 2—3 Tropfen der noch an dem Chinakalk haftenden Deplacirungsflüssigkeit auf einem Uhrglase sammelt und an der Luft oder auf dem Wasserbade verdunsten lässt, dann den zurückbleibenden Fleck von gelöstem Kalk in einem Tropfen verdünnter Salzsäure auflöst. Entsteht in dieser Lösung durch Zusatz von Kaliumkadmiumjodid keine Trübung, so kann man sicher sein, dass der Chinakalk kein Alkaloïd mehr enthält. Hat diese Probe die vollkommene Extraction dargethan, so giesst man 50 Ccm. Wasser auf den noch in dem Deplacirungsrohre verbleibenden Chinakalk, welche Quantität vollständig genügt, um die noch an dem Kalke haftende Deplacirungsflüssigkeit zu entfernen. Der weitere Gang der Analyse bestand nun darin, dass die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss angesäuert wurde, um allen an die Chinasäuren gebundenen und gelösten Kalk aus der spirituösen Lösung als Sulfat zu fällen. Das gebildete Calciumsulfat wurde nun am folgenden Tage durch Filtriren entfernt und nach Auswaschen mit Spiritus von 92 % die klare gelbgefärbte Alkaloïdlösung aus dem Wasserbade bis auf 10 g. abdestillirt, zum Rückstande 50 g. Wasser gesetzt und das Ganze bis zu starksaurer Reaction mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach der Entfernung der ausgeschiedenen Chinasäure und des Pflanzenfetts am folgenden Tage durch Filtration und nach gutem Auswaschen mit ± 50 Ccm. Wasser, wurde die klare saure Lösung auf dem Wasserbade zu 50 Ccm. eingeengt und darauf vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt.

Bevor der Neutralisationspunkt erreicht wurde, krystallisirte bei chinareichen Rinden das Sulfat, so charakteristisch

durch seine Krystallform, während der Neutralisation bereits theilweise aus. Das letztere wurde nach 12stündigem Stehenlassen bei + 15° C. auf einem kleinen Filtrum gesammelt und mit wenig Wasser abgewaschen, dann durch leisen Druck vorsichtig vom Wasser befreit, vom Filter entfernt, im Wasserbade bis zu constantem Gewichte ausgetrocknet und nach einstündigem Abkühlen an der Luft gewogen. Man bekommt so ein constantes Chininsulfat mit 7 Mol. H^2O und erhält, indem man $^1/_{760}$ in der Mutterlauge in Lösung gebliebenes Sulfat hinzurechnet und die erhaltene Zahl mit 0,289 multiplicirt, das in der untersuchten Rindenquantität enthaltene Chinin. Die nach Abscheidung des Chininsulfats zurückbleibende Mutterlauge wurde nun auf 30 oder 20 Ccm. eingedampft, mit Seignettesalz auf Cinchonidin und mit Jodkalium auf Chinidin untersucht, welche Alkaloïde jedoch in den bolivianischen Rinden nur sporadisch vorkommen, schliesslich mit Natronlauge im Ueberschuss gefällt und nach 12stündigem Stehenlassen das Präcipitat gesammelt, ausgewaschen und bis zu constantem Gewichte getrocknet. Das so erhaltene Gemenge von Cinchonin und amorphem Alkaloïde wurde sodann nach dem als das zweckmässigste constatirten Scheidungsverfahren von Moens mit Spiritus von 40 $^0/_0$, auf jedes Gramm des Alkaloïdgemenges 12 Ccm., behandelt. Man erhält beim Aufgiessen des Spiritus meistens anfänglich eine teigartige Masse, die bei längerem Verreiben und Kneten pulverförmig wird. Die resultirende Lösung des amorphen Alkaloïds wurde nun auf dem Wasserbade abgedampft und zu constantem Gewicht gebracht und die erhaltene Gewichtsmenge in der Weise corrigirt, dass für jedes Ccm. des gebrauchten Spiritus 1,5 Mgm. in Lösung gebrachtes Cinchonin in Rechnung gestellt wurde.

Schied sich bei der Untersuchung kein Chininsulfat aus, weil die untersuchte Rinde entweder kein oder nur äusserst wenig Chinin enthielt, so wurde die Lösung zu 30 Ccm. eingeengt und dann die Analyse in der angegebenen Weise fortgesetzt, jedoch mit der Vorsorge, dass das etwa abgeschiedene Tartrat durch Auflösen in Salzsäure und Ausschüt-

teln mit Natriumhydrat und Aether auf einen etwaigen Chiningehalt untersucht wurde.

Das im Vorstehenden geschilderte Verfahren giebt bei amerikanischen Chinarinden, welche blos Chinin, Cinchonin und amorphes Alkaloïd enthalten, Resultate, welche an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen. Hat man es aber auch mit Chinidin und Cinchonidin zu thun, so ist die Abscheidung des Chininsulfats nicht ohne grosse Beschwerden, da die Lösungsverhältnisse dieser Alkaloïde durchaus nicht so differiren, wie die des Chinins und Cinchonins (Chininsulfat = $^1/_{760}$, Chinidinsulfat = $^1/_{350}$, Cinchonidinsulfat = $^1/_{130}$, Cinchoninsulfat = $^1/_{54}$.) Die Reinheit der abgeschiedenen Alkaloïde wurde stets einer genaueren Controle unterworfen, indem z. B. das auskrystallisirte Chininsulfat aufgelöst und mit NH^3 und Aether ausgeschüttelt wurde, oder indem das Chinin aus den später wieder vereinigten Alkaloïden als Tartrat gefällt und nun in der angegebenen Weise geprüft wurde, oder das isolirte Cinchonin mit Natriumhydrat gelöst und mit Aether behandelt wurde, wobei sich häufig noch kleine Mengen amorphes Alkaloïd fanden.

Die Bestimmung des Wassergehalts in den untersuchten Chinarinden geschah durch Anstellung verschiedener Proben, wobei 1 g. 2 Std. lang einem trocknen Luftstrome von 120 bis 140° ausgesetzt wurden. Im Durchschnitte betrug derselbe 12,2 %.

Die hier folgenden Angaben über den Alkaloïdgehalt beziehen sich auf lufttrockne Rinden, nicht auf absolut trockne, was unseres Erachtens bei Alkaloïdbestimmungen in Chinarinden den Vorzug verdient. Man kauft nie absolut trockne Rinden ein und bei Beurtheilung des Werthes einer China fragt man nicht nach dieser Zahl, sondern nach dem Procentgehalte der lufttrocknen Handelswaare. Es ist das ein Fehler, welcher bei der Aufstellung der holländischen Culturchina-Listen gemacht wird, welche für Handelszwecke weit mehr Bedeutung haben würden, wenn die Zahlen sich auf lufttrockne Rinden bezögen. Man betrachtet die darin gemachten Angaben als Werthziffern, was sie doch eigentlich

nicht sind; zu solchen werden sie erst, wenn man sie mit 0,86, entsprechend einem Wassergehalte von 13,5 %, multiplicirt, wodurch z. B. eine Gehaltzahl von 6 % auf 5,1 % reducirt wird. Will man aus den hier mitgetheilten Zahlen für lufttrockne Rinde diejenigen für absolut trockne Rinde berechnen, so müssen dieselben mit 0,878 dividirt werden, wodurch ein Procentgehalt von 6 sich auf 6,8 erhöht.

Es folgen nun die Resultate für die einzelnen bolivianischen Sorten, woran sich eine tabellarische Uebersicht der gesammten Resultate schliesst:

1. und 2. Platte Calisaya-Chinarinde (Quinquinas Calisaya plats). — Diese Proben stellen die frühere Monopolchina vor, wie sie vor Ausrottung der Bäume in dem Handel vorkamen. Zur Zeit ist von dieser Sorte nichts mehr vorhanden; die ausgestellten Platten sind, was Schönheit und Gehalt anlangt, einzig in ihrer Art und vielleicht der letzte Rest aus der Monopolperiode (1845—1855.)

Alkaloïdgehalt: Chinin 3,100 %, Cinchonin 0,490 %, amorphes Alkaloïd 0,195 %; Summa der Alkaloïde 3,795 %.

3,110 Chinin entsprechen 4,174 Sulfat mit 7 H^2O. Diese Analyse ist aus 3 ausserordentlich wenig differirenden Bestimmungen gewonnen.

3. und 4. Platte Calisaya-Chinarinde (Quinquinas Calisaya plats), Platten, welche von Bäumen abstammen, welche nach 1874 und 75 in der Provinz Yungas entdeckt wurden, „sehr selten und sehr reich an Salzen“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Chinin 4,268 %, Cinchonin 0,496 %, amorphes Alkaloïd 0,164 %; Summa der Alkaloïde 4,828 %.

4,268 Chinin = 5,728 Sulfat.

Bei dieser Analyse wurde das Chinin auch als Tartrat bestimmt.

5. und 6. Platte Calisaya-Chinarinde mit der Epidermis (Qinquinas-Calisaya plats à épiderme). „Platten, abstammend aus der Provinz Yungas, mit der Aussenrinde bekleidet; wahrscheinlich sehr alkaloïdreich“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Chinin 1,724 %, Cinchonin 0,468 %, amorphes Alkaloïd 0,172 %; Summa der Alkaloïde 2,364 %.

7. Platte Calisaya-Chinarinde (Quinquinas Calisaya plats). „Platten von Bäumen in der Provinz Inquisivi stammend. Von dieser Baumart, welche wegen ihres geringen Gehalts an Salzen früher nicht gefällt wurde, finden sich noch zahlreiche Gruppen im Departement Cochabamba, die aber allmählig exploitirt werden und verschwinden, so dass auch hiervon allgemeine Ausrottung zu befürchten steht; die ausgestellten Platten sind ausgesuchte Exemplare, vielleicht 1—2 % Salze enthaltend, aber im Ganzen ist die Rinde sehr arm, obschon zur Bereitung von Chinawein benutzbar."

Die Analyse ergab ein besseres Resultat als erwartet war, nämlich: Chinin 3,292 %, Cinchonin 0,772 %, amorphes Alkaloïd 0,272 %; Summa der Alkaloïde 4,336 %.

Die Rinde enthielt somit mehr Chinin als die Monopolchina.

8. Platte Chinarinde (Quinquinas plats). „Rinde, abstammend von Baumgruppen, welche in der neuesten Zeit in Espiritu Santo in der Provinz Yurucares entdeckt wurden, wahrscheinlich keine Spur von Chinin enthaltend, aber zu Chinawein brauchbar." (Schuhkraft.)

Die Abwesenheit des Chinins bestätigte die Analyse, welche 1,288 % Cinchonin und 0,236 % amorphes Alkaloïd, somit im Ganzen 1,524 % Alkaloïde darin nachwies.

9. und 10. Platte Chinarinde. „Rinde von Bäumen aus der Provinz Larecuja und der Umgebung von Songo und Challaux, in Bolivia unter dem Namen Cascarilla Naranjada (orangefarbige China) bekannt, angeblich kein Chinin enthaltend, aber sehr reich an Cinchonin und zu Chinawein brauchbar." (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Cinchonidin 1,516 %, Cinchonin 2,096 %, amorphes Alkaloïd 1,088 %; Summa der Alkaloïde 4,700 %.

Das Cinchonidin wurde als Tartrat abgeschieden und die Reinheit desselben durch Schütteln mit Aether constatirt.

11. Röhrenchina (Quinquinas roulés). „Zweigrinden von den Naranjadabäumen aus Songo und Challaux (9 und 10), werthlos und betrügerischerweise unter die feinen Röhren-Calisaya gemengt." (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Cinchonin 2,044 %, amorphes Alkaloïd 0,632 %; Summe der Alkaloïde 2,676 %. Cinchonidin war nur in Spuren nachweisbar.

12. und 13. Röhren-Calisaya-China (Quinquinas Calisaya roulés). „Sehr reiche Rinden, abstammend von guten Calisayabäumen und wohl von jungen Stämmen, Zweigen und Schösslingen aus den im Erdboden gebliebenen alten Baumstämmen, wahrscheinlich 4 % Chinin enthaltend; sie werden jährlich seltener und steht totale Ausrottung zu gewärtigen.“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Chinin 3,892 %, Cinchonin 0,564 %, amorphes Alkaloïd 0,144 %; Summa der Alkaloïde 4,60 %.

14—18. Röhrenchina (Quinquinas roulés). „Rinden von jungen Stämmen und Schösslingen aus der Provinz Caupolican und den Districten von Pelechuco und Apolobamba; sehr arm an Salzen.“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Cinchonin 0,234 %, amorphes Alkaloïd 0,036 %; Summa der Alkaloïde 0,270 %.

19—23. Röhrenchina (Quinquinas roulés). „Rinden von den Zweigen der unter 7 beschriebenen Bäume; für den Handel werthlos, werden sie doch stets gesammelt und von den einheimischen Chinasammlern betrügerischerweise mit besseren Sorten gemengt.“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Chinin 0,292 %, Cinchonin 0,005 %, amorphes Alkaloïd 0,184 %; Summa der Alkaloïde 0,531 %.

Bei dieser Analyse war die Scheidung von Cinchonin und amorphem Alkaloïd in der Weise, dass das Cinchonin sich pulverförmig abschied, nicht möglich; Lösen in Säure und Ausschütteln mit HNAO und Aether hatte besseres Resultat.

24. und 25. Röhrenchinarinde (Quinquinas roulés). „Zweigrinden von Bäumen aus der Provinz Yungas und dem Districte von Chorobamba, soweit solche noch nicht gefällt sind; diese Sorte enthält höchstens $^1/_2$ % Chinin und wird von den Eingeborenen Quina verde genannt, in grosser Menge geschält und Handelsunkundigen statt guter roulés verkauft, womit die Rinde einige Aehnlichkeit hat.“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Cinchonin 1,184, amorphes Alkaloïd 0,652; Summa der Alkaloïde 1,836 %.

26. und 27. Platte und gerollte Chinarinde: „Muster von Platten und Röhren, kürzlich aus Cohabamba importirt und von Baumgruppen aus der Provinz Vallegrande, etwa 50 Leguas westlich von Santa Crux, welche man auszubeuten beabsichtigt, wahrscheinlich nicht chininhaltig.“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Cinchonin 2,128 %, amorphes Alkaloïd 0,408 %; Summe der Alkaloïde 2,536 %.

27. Falsche Chinarinde (Faux bois). „Rinde der Baumart, welche die Aymaraindianer Car-hua Car-hua nennen und vielfach betrüglich unter die guten Sorten mengen (caru heisst bitter, hua = d i., die Wiederholung eines Wortes erhöht in der Aymarasprache seine Bedeutung, also sehr bitter).“ (Schuhkraft.)

Alkaloïdgehalt: Chinin 0,308 %, Cinchonidin 0,512 %, Cinchonin 0,760 %, amorphes Alkaloïd 0,088 %; Summa der Alkaloïde 1,668 %.

Die empfangene Probe dieser Nummer schien ein Gemenge mehrerer Rinden zu sein, von denen der grösste Theil nicht das Aussehn von Chinarinden hatte, während einzelne Röhren an echte, jedoch junge Calisayarinde denken liessen. Hierfür spricht auch das erhaltene Resultat der Analyse.

Uebersicht der vorhergehenden Alkaloïdbestimmungen in lufttrockener Rinde. Wassergehalt 12,2 %.

Alkaloïde in %.	No. 1,2	3,4	5,6	7	8	9,10	11	12,13	14—18	19—23	24,25	26	27
Chinin . .	3,110	4,268	1,724	3,292	—	—	—	3,892	—	0,292	—	—	0,308
Chinidin .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cinchonidin	—	—	—	—	—	1,516	—	—	—	—	—	—	0,512
Cinchonin	0,490	0,496	0,468	0,772	1,288	2,096	2,044	0,564	0,234	0,055	1,184	2,128	0,760
Amorphes Alkaloïd .	0,195	0,164	0,172	0,272	0,236	1,088	0,632	0,144	0,036	0,184	0,652	0,408	0,088
Summe der Alkaloïde	3,795	4,928	2,364	4,336	1,524	4,700	2,676	4,600	0,270	0,531	1,836	2,536	1,668

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass die auf äusseren Kennzeichen begründete Werthbestimmung der Chinarinden im Allgemeinen mit den Resultaten der chemischen Analyse ziemlich gut übereinstimmt. Nur bei No. 5 und 6 ist die Angabe „sehr reich an Salzen“ etwas auffallend gegenüber No. 3 und 4 mit ihrem hohen Chiningehalte.

Die Probe von No. 9 und 10 liess durch die Farbe der Innenfläche an Java succirubra denken, wofür auch die analytischen Resultate eine gewisse Analogie verrathen.

Man sieht, wie die Tabelle zeigt, dass 5 ausgezeichneten Sorten Calisaya 8 geringere Calisayaqualitäten gegenüberstehen und wenn man, ohne jetzt in Betracht zu ziehen, was die Folge einer completen Ausrottung der Chinabäume werden kann, annimmt, was sicher geschehen kann, dass bei Ausfuhr aus Bolivia die echten Sorten das Minimum und die schlechten das Maximum der Masse bilden, dann hat man in der That ein Recht, die folgenden beiden Punkte zu betonen: erstens die dringende Nothwendigkeit, zum Gebrauche in der Medicin nur Chinarinden mit einem bestimmten Alkaloïdgehalte für jede Sorte zuzulassen und zweitens, was von noch viel grösserer Bedeutung ist, den ausgezeichneten Werth jeder Chinacultur, wo mit besonderer Sorgfalt sowohl der Anbau als die Sortirung und weitere Behandlung bewacht wird, als den einzigen Weg, um die China in der That dasjenige leisten zu lassen, was sie als Arzneimittel leisten kann und muss.

Nachweis des Chloroforms und Vorkommen des Dextrins im Harn.

Von E. Reichardt.

Chloroform reducirt die Fehling'sche Lösung und zwar ist diese Reaction eine höchst genaue, indem die kleinsten Mengen Chloroform bei genügend verdünnter Fehling'scher Lösung die Reduction nach wenigen Augenblicken Kochen

bewirkt. Diese Reaction ist nun allgemein auf den Nachweis des Chloroforms im Urin übertragen worden und wird auch in der neuesten (7ten) Auflage der Harnanalyse von Vogel und Neubauer (S. 156) als solcher aufgeführt. Gleichzeitig ist allerdings das von Maréchal empfohlene Verhalten des Chloroformdampfes mit aufgeführt, welcher durch einen Luftstrom aus dem Urin ausgetrieben und durch eine glühende Porzellanröhre geleitet werden soll. Das so frei werdende Chlor soll mit Silberlösung gefällt und so qualitativ, wie quantitativ das Chloroform erkannt und bestimmt werden.

So richtig und werthvoll diese Reactionen des Chloroforms sind, sobald keine störenden Nebenbestandtheile vorhanden sind, so vorsichtig sind dieselben zu handhaben bei so zusammengesetzten Gemischen, wie unter allen Umständen der Harn es sein wird. Einmal finden sich in dieser Flüssigkeit leicht Zucker oder zuckerähnliche Stoffe, welche die Fehling'sche Flüssigkeit reduciren, ja wiederholt soll in Folge von Chloroformwirkung Zucker im Harn beobachtet worden sein, sodann enthält der Harn stets Chlorverbindungen, von denen doch vorher bewiesen sein möchte, dass sie die Maréchal'sche Probe nicht beeinträchtigen, ehe man dieselbe so unmittelbar auf dieses Gemenge übertragen kann.

Bei einer grossen Zahl von Harnuntersuchungen auf Chloroformgehalt, bald nach der Anwendung des Chloroforms genommen, auch erst später u. s. w., ist es mir niemals gelungen, Chloroform im einfachen Destillate des Harns nachweisen zu können! Stets trat dagegen die Reaction auf Fehling'sche Flüssigkeit ein, wenn auch erst nach einigen Minuten Kochen und so gestaltet, wie sie Dextrin giebt oder wie die Reaction des Dextrins (Glycogens?) im Harn verläuft, wie ich dieselbe zuerst im Jahre 1874 (Arch. d. Pharm. Bd. 305. S. 502; Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius 1875 S. 417, wo die Notiz aus der pharmaceut. Zeitschrift für Russland entnommen wurde!) veröffentlichte. Hierbei tritt bei dem Kochen des alkalisch gemachten Urins mit Fehling'scher Lösung zuerst Entfärbung ein, bei

Mehrzusatz grünliche Färbung, dann gelblich grüner bis gelblich rother Niederschlag, kurz es erscheint nicht die sonst rasch verlaufende rothe Abscheidung des Kupferoxyduls, wie sie Traubenzucker alsbald zeigt.

Prüft man Chloroform in dem Verhalten gegen Indigolösung, gleich dem Zucker, so tritt die Entfärbung nicht ein, bei den fraglichen Urinproben jedoch stets, sodass diese Reaction noch mehr auf Zucker oder zuckerähnlichen Stoff deutet, nicht auf Chloroform! Reines, mit Alkohol vollständig vom anhängenden Zucker befreites Dextrin, bewirkte die Entfärbung der Indigolösung gleichfalls nicht, dagegen sehr leicht das gewöhnliche käufliche.

Somit dürfte die Reaction der Fehling'schen Lösung im Harn nach Chloroformgebrauch weit mehr auf einen Gehalt von Zucker, oder noch häufiger auf Dextrin (Glycogen?) zu deuten sein. Weitere Prüfungen, zu denen diese Zeilen Anlass geben möchten, müssen dies Verhalten feststellen suchen. Vielleicht würde der Einfluss des Chloroforms eine Abscheidung von Glycogen, als Vorstufe der Zuckerbildung, im Urin bewirken und demnach immerhin auf die Einwirkung des Chloroforms rückwirkenden Schluss gestatten.

Hierbei will ich nicht unterlassen, anzugeben, dass es mir sehr häufig gelungen ist, seit meiner ersten Veröffentlichung die besprochene Dextrinreaction im Harn zu erhalten, bei rückgehender Diabetes mellitus, bei beginnender u. s. w., und dass Aerzte von diesem Verhalten wiederholt sehr brauchbare Fingerzeige für die Diagnose des Krankheitszustandes erlangten.

B. Monatsbericht.

Ein neues Alkaloïd des Mutterkorns.

Wieder einmal will ein Chemiker im Secale cornutum ein Alkaloïd entdeckt haben. Ergotinin nennt es sein Vater, der Apotheker Tarnet in Troyes. Man soll das gepulverte Mutterkorn mit Alkohol ausziehen, den Alkohol abdestilliren, den Rückstand mit Aether behandeln, diesen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, letztere dann mit Kalilösung und Chloroform schütteln, bei dessen Verdunsten das Alkaloïd zurückbleibt. Leider ist es eine flüchtige, bräunliche, an der Luft sehr veränderliche, harzartige Substanz, von der nicht einmal eine Elementaranalyse beigegeben, sondern nur gesagt ist, dass sie durch mässig concentrirte Schwefelsäure intensiv blau werde. (*Journ. de Pharm. et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 17. Janv. 1876.* Dr. *G. V.*

Hesperidin.

Die ersten Angaben über Hesperidin machten Brandes und Lebreton im Jahre 1828, welche beide ziemlich gleichzeitig es aus unreifen Orangen darstellten. Lebreton gewann es aus den markigen Theilen der Früchte durch Extraction mit Wasser, Concentration des geklärten Saftes, Neutralisation mit Kalkwasser, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Ausfällen dieser Lösung mit Essigsäure. Die werthvollsten Beiträge zur Kenntniss des Hesperidins gab Pfeffer (Botan. Zeitung 1874), der es in fast allen Theilen und Blattorganen der Apfelsinen nachwies, in grösster Menge in den noch unreifen Früchten. Seine Darstellung geschah durch wiederholte Extraction zerquetschter, unreifer Apfelsinen mit einer Mischung von Alkohol und Wasser mit kleinen Zusätzen von KOH, Uebersättigen dieses Auszugs mit HCl, wodurch das Hesperidin unrein ausgeschieden und durch öftere Wiederholung dieser Procedur dann gereinigt wird. Pfeffer beschäftigte sich jedoch nicht mit

der Festsetzung der chemischen Natur des Körpers, nach welcher Richtung auf Wunsch von A. Hilger E. Hoffmann thätig war.

Verfasser empfiehlt als zweckmässigste Methode der Darstellung folgende: Getrocknete, unreife Pomeranzen (Fruct. aur. im.) werden gröblich gepulvert, zunächst mit kaltem H^2O extrahirt und dann wiederholt mit einer Mischung von gleichen Theilen H^2O und C^2H^5OH behandelt, der etwa 1 % KOH zugesetzt ist. Aus dieser Flüssigkeit wurde es durch HCl ausgeschieden, zur Reinigung in 5 % Kalilauge gelöst, mit grösseren Mengen Alkohol versetzt, wobei sich die Verunreinigungen in Form brauner, harziger Massen ausscheiden, und von neuem durch HCl gefällt. Ganz rein weiss wird es endlich durch wiederholtes Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser. Das Hesperidin krystallisirt aus Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in feinen, weissen Nadeln, aus wässriger alkalischer Lösung beim Uebersättigen mit Säuren in Sphärokrystallen. Hesperidin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwerlöslich in heissem, leichter in Alkohol und besonders in heisser Essigsäure. Zwei Reactionen verdienen Erwähnung: 1) Wird Hesperidin mit etwas verdünnter Kalilauge zur Trockne verdampft, mit verd. H^2SO^4 übersättigt und vorsichtig erwärmt, so treten charakteristische Farbennüancen von Roth zu Violett auf. 2) Wird etwas Hesperidin mit der 10fachen Menge conc. Kalilauge erhitzt, bis beginnende Schmelzung und Entfärbung eingetreten ist, so tritt nach Neutralisation mit einer Säure auf Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung entweder sofort eine grüne Färbung ein, oder nach Zusatz von Sodalösung eine durch Grün, Blau, Violett ins Roth übergehende Färbung, von gebildeter Protocatechusäure herrührend.

Das Hesperidin ist ein Glucosid von der Molecularformel $C^{18}H^{21}O^9$, welches sich durch verdünnte Säuren in Glucose und einen krystallisirbaren Körper von der Zusammensetzung $C^{12}H^{11}O^4$ spaltet.

Als Endproduct der Zersetzung mit Alkalien tritt Protocatechusäure auf. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 26. 1876.*)

C. J.

Hesperidin.

Anknüpfend an frühere Mittheilungen über Hesperidin (Ber. chem. Ges. IX, 26.) berichtet Ed. Hoffmann ferner über denselben Gegenstand.

1) Hesperetinsäure entsteht sowohl direct aus Hesperidin, wie aus Hesperetin durch Einwirkung von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines, in äusserst geringer Menge auftretenden zimmtaldehydartigen Körpers; bei höherer Temperatur erfolgt vollständige Oxydation zu Hesperetinsäure. Dieselbe schmilzt bei 225° und hat die Zusammensetzung $C^{10}H^{10}O^4$.

2) Hesperetin ist krystallinisch, in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich und giebt mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Phenolreaction. KOH zerlegt Hesperetin bei 100° ziemlich vollständig in Hesperetinsäure und Phloroglucin nach der Formel:

$$\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ | \\ O \\ | \\ C^{10}H^9O^3 \end{matrix} + H^2O = C^6H^6O^3 + C^{10}H^{10}O^4.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 684.*) *C. J.*

Zur Butterprüfungsmethode von Hehner

liefern Dr. W. Fleischmann und Dr. P. Vieth Beiträge auf Grund von 185 Einzelbestimmungen ausgeführt an der milchwirthschaftlichen Versuchsstation Raden. Es wurden nach Hehner analysirt reine Butter, theils selbst dargestellte, theils aus verschiedenen Meiereien, ferner verschiedene Sorten Kunstbutter und Oleomargarin. Butterfett aus Ziegen-, Schaf- und Stutenmilch, dann Schweinfett, Rinds-, Hammel- und Hirschtalg, letzteren von Damm- und Edelhirsch, sowie noch Dachsfett und Olivenöl.

Auf Grund dieser Untersuchungen kommen die Verfasser im Wesentlichen zu folgenden Resultaten:

Lackmuspapier, auch das empfindlichste ist unbrauchbar zur Prüfung des Waschwassers beim Auswaschen der unlöslichen Fettsäuren auf dem Filter.

Die unlöslichen Fettsäuren lassen sich nicht für alle Proben gleich leicht mit kochendem Wasser auswaschen, bald sind grössere, bald sind kleinere Mengen kochenden Wassers nöthig. Wenn auch die Menge des nöthigen Waschwassers von der Schnelligkeit, mit welcher das verwendete Filter durchströmt wird, abhängt, so genügt dieser Umstand doch nicht allein, um den wechselnden Verbrauch an Waschwasser

zu erklären. Es kommen dabei vielmehr noch andere Verhältnisse in Betracht.

Die von Hehner angegebene durchschnittliche Menge von Waschwasser im Betrage von 0,75 Lt. genügt bei etwa 3 g. Substanz für die meisten Fälle nicht.

Die Trennung der löslichen Fettsäuren von den unlöslichen durch Auswaschen der letzteren ist eine Operation, welche die grösste Aufmerksamkeit erfordert, und welche zu einer Quelle sehr ins Gewicht fallender Fehler werden kann. Selbst empfindliche Lackmustinctur zeigt die Endreaction nicht mit der wünschenswerthen Schärfe an, indem eine sehr schwach saure Reaction auch nach sehr langem Auswaschen, wenn man 2 Lt. und mehr an kochendem Waschwasser verwendet, nicht völlig zum Verschwinden kommt. Man muss in Folge dessen das Waschwasser stets mit empfindlicher Lackmustinctur prüfen, indem man etwa 5 C. C. desselben zu einigen in weiten Reagenscylindern enthaltenen Tropfen Lackmustinctur so lange zufliessen lässt, bis sich die äusserst schwache saure Reaction nicht weiter verändert.

Als untere und obere Grenzzahlen ergeben sich für reines Butterfett aus den gefundenen Procenten die beiden Zahlen 85,79 und 89,73. Hiernach betrüge die Differenz rund 4 % und könnte also ein Gemenge aus gleichen Theilen Butterfett und fremden Fett der Entdeckung durch die Hehner'sche Probe entgehen, wenn nemlich dem verwendeten Butterfett die Procentzahl 85,8 zugekommen wäre und wenn man die Möglichkeit in Betracht zieht, dass reine Butter zuweilen, freilich nur höchst selten, die Procentzahl 89,8 % ergiebt. Findet man für irgend ein untersuchtes Fett Procentzahlen von 87,5 und darunter, so wird man, wenn man das Fett als reines Butterfett erklärt, sicherlich nur in den seltensten Fällen fehlgreifen. Man ist also im Stande, die Reinheit einer Buttersorte, welche Procentzahlen bis zu 88,0 liefert, auf Grund der Hehner'schen Methode mit einem hohen Grad von Sicherheit zu constatiren, und schon dadurch besitzt die Methode einen hohen Werth. Umgekehrt kann man ein Fett mit einer Procentzahl von 90,0 und darüber mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit als ein Gemenge von Butterfett mit fremden Fetten erklären. Hält man sich bei der Beurtheilung an die Zahl 89,80, so wird man freilich eventuell in den seltensten und ungünstigsten Fällen noch Butterfett mit 50 %, in der Mehrzahl der Fälle jedoch höchstens solches mit 28,75 % Verfälschung passiren lassen, ohne in der Lage zu sein, die Verfälschung als solche, geschweige denn unter

genauer Angabe ihrer Dimension, mit unzweifelhafter Sicherheit constatiren zu können. Möglicherweise liegt der Grund dieser Unsicherheit hauptsächlich in der Art und Weise der Durchführung der Methode, wie sie Hehner vorschreibt und namentlich in der Misslichkeit, die löslichen Fettsäuren von den unlöslichen durch Auswaschen der letzteren auf dem Filter durch kochendes Wasser trennen zu müssen. Das Princip, welches der Hehner'schen Methode zu Grunde liegt, ist unstreitig für die Prüfung des Butterfettes auf Verfälschung mit fremden Fetten schon bei der jetzt üblichen Durchführung desselben überaus werthvoll und würde es noch mehr werden, wenn es gelänge, die Summe der unlöslichen Fettsäuren mit grösserer Schärfe, als dies durch Auswaschen möglich ist, festzustellen. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie. 17. Jahrg. 3. H.*) Dr. *E. G.*

Ueber das optische Verhalten verschiedener Weine, sowie über die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine

veröffentlicht C. Neubauer eine 3. Abhandlung. Schon in einer früheren Abhandlung hat Verfasser darauf aufmerksam gemacht, dass Moste mittlerer Jahrgänge mit 14—18 % Zuckergehatt einen Wein liefern, dessen Drehungsvermögen entweder vollständig Null ist oder 0,1—0,2° rechts beträgt. Später stellte sich heraus, dass solche Weine, auf das 6 bis 8fache concentrirt, entfärbt und in 220 mm. langer Röhre untersucht, fast alle, selbst die reinsten, 0,4—2,0° rechts drehten.

Zur sicheren Erkennung der mit Traubenzucker versetzten Weine, ist diese Thatsache in zweifacher Beziehung von Wichtigkeit, einmal, weil oft aus der allergeringsten Rechtsdrehung auf absichtliche Verfälschung geschlossen wird, dann, weil eine Menge schwach rechtsdrehender Weine, hergestellt durch Verschneiden mit gallisirten Weinen, gegenwärtig im Handel vorkommen. Zur genauen Untersuchung schwach rechtsdrehender Weine liefert folgendes Verfahren die besten Resultate.

Von dem fraglichen Wein werden 250—350 Cm. bis zum Herauskrystallisiren der Salze concentrirt, die concentrirte Flüssigkeit unter Zusatz von Thierkohle auf 50 Cm. verdünnt und filtrirt. Das Filtrat zeigt bei fast allen Wei-

nen in 220 mm. langer Röhre eine zwischen 0,5 und 2,0° schwankende Rechtsdrehung.

Das Filtrat verdunstet man nach dieser Prüfung zum Syrup und versetzt sodann mit einer zur vollständigen Abscheidung alles Fällbaren genügenden Menge Alkohol von 90%. Nach 6—8stündiger Ruhe giesst man den Weingeist vom Bodensatze ab, filtrirt, wenn nöthig, und verfährt mit Filtrat und Niederschlag wie folgt.

Den Niederschlag löst man durch Wasser in der Kälte, bringt Thierkohle zur Lösung und filtrirt. Das Volum des Filtrats richtet man nach der Capacität der Untersuchungsröhren ein. Bei allen reinen Naturweinen wird der die Rechtsdrehung bewirkende Körper sich zum grössten Theil in dieser Lösung befinden, deren Rechtsdrehungsvermögen 0,5 bis 1,8° beträgt.

Von der vorher erhaltenen alkalischen Lösung verdunstet man den Weingeist bis zu 1/4 des ursprünglich zugesetzten Volumens und versetzt darauf die erkaltete Lösung unter starkem Umschütteln mit dem 6—8fachen Volum Aether. Es scheidet sich hiernach in der Ruhe unter dem Aether eine wässrige Lösung ab, welche bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen die in Alkohol löslichen unvergährbaren Stoffe dieser Präparate (Amylin) enthält und in Folge dessen eine starke Rechtsdrehung zeigt. Nachdem man den Aether zum grössten Theil abgegossen, verdampft man die letzten Reste desselben auf dem Wasserbade, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt. Bei reinen Naturweinen mittlerer Jahrgänge, die keinen unvergohrnen Zucker mehr enthalten, ist die Rechtsdrehung dieser wässrigen Lösung der Aetherfällung in den meisten Fällen gleich Null oder beträgt höchstens 0,2 bis 0,5°. Es wurden nach diesem Verfahren 43 zweifellos reine Naturweine untersucht und nur bei einem einzigen eine stärkere Rechtsdrehung (1,1° r.) erhalten.

Ueber die chemische Natur dieser in reinen Weinen vorkommenden rechtsdrehenden Substanz hat Verfasser bis jetzt nähere Untersuchungen nicht anstellen können.

Auf jeden Fall unterscheiden sich mit Kartoffelzucker versetzte Weine auf das bestimmteste von reinen Naturweinen durch die starke Rechtsdrehung der wässrigen Lösung der Aetherfällung. Zehn so verfälschte Weine, welche ursprünglich 0,5—1,6° rechts drehten, zeigten in der Lösung der Aetherfällung ein Rechtsdrehungsvermögen von 2,6—9,2°.

Nach Neubauer's Erfahrungen sind sämmtliche Weine, die bei der Untersuchung in 200—220 mm. langer Röhre 0,1 bis 0,3° rechts drehen, nicht zu beanstanden, beträgt die Rechtsdrehung 0,5—0,6°, so ist zur Erlangung sicherer Resultate das eben beschriebene Alkohol-Aetherverfahren anzuwenden; beträgt die ursprüngliche Rechtsdrehung endlich 1° und darüber, so ist ein Kartoffelzuckerzusatz ohne jede weitere Prüfung als bewiesen anzunehmen.

Alle in der Abhandlung über die optischen Untersuchungen gemachten Angaben sind Winkelgrade, bestimmt durch das Polaristrobometer nach Wild. 1° Wild = 4,6043° Soleil. 1° Wild = 2,89005° Ventzke-Soleil. (*Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. Jahrg. 3. H.*) Dr. *E. G.*

Notizen zur Weinuntersuchung

liefert Ad. Clauss.

Bekanntlich ist die saure Reaction reiner Weine wesentlich durch den im Wein enthaltenen Weinstein, nicht oder doch nur in ganz untergeordnetem Grade durch freie Weinsäure bedingt. In dem Auffinden grösserer Mengen dieser Säure in freier Form ist daher immer wenigstens ein verdächtiges Zeichen für die Aechtheit eines Weines zu erblicken. Nessler schlägt zum Nachweis folgendes Verfahren vor: Man schüttelt Wein mit feinvertheiltem Weinstein bis zur Sättigung, filtrirt und fügt dem Filtrat essigsaures Kali zu; war freie Weinsäure vorhanden, so scheidet sich nun Weinstein ab. Verfasser hat dieser Methode nie getraut und verfährt wie folgt: Er dampft den Wein zur Syrupsconsistenz ein und schüttelt mit Aether aus. Ist freie Weinsäure, wenn auch in geringer Menge vorhanden, so erhält man nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung einen krystallinischen Rückstand, der nach dem Lösen in wenig Wasser oder Weingeist auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali Weinsteinkrystalle abscheidet. Kein notorisch reiner Wein hat Verfasser diese Reaction gegeben.

Zur Prüfung des Nessler'schen Verfahrens und auch desshalb, weil in vielen Lehrbüchern angegeben ist, dass Weinsäure in Aether unlöslich sei, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt. Es ergab sich hierbei, dass nach Nessler schon bei noch $^1/_2$ % freier Weinsäure 6—8 stündiges Stehen zur Constatirung erforderlich war. Der Fall aber,

dass ein Wein 0,5 % freie Weinsäure enthält, dürfte zu den seltenen gehören.

Was die Löslichkeit der Weinsäure in Aether betrifft, so zeigte sich, dass 50 C.C. käuflichen Aethers 1 g. Weinsäure in Krystallen auflösten. Auch den Nessler'schen Nachweis freier Schwefelsäure im Wein, durch Einhängen eines Streifens Fliesspapier unterzieht Verfasser einer scharfen Kritik und gelangt zu dem Schlusse, dass der Nachweis auf diese Weise nur geführt werden könne, wenn ein Wein ca. 6 g. saures schwefelsaures Kali pro Liter enthält. (*Zeitschrift f. analyt. Chem. Jahrg. 17. III.*) Dr. *E. G.*

Reinigung des Anilins.

Wohl nur im Kleinen anwendbar und darum mehr von wissenschaftlichem Interesse, als von practischem Werth scheint die von Rosenstiehl angegebene Methode zur Befreiung des Anilins des Handels von dem kaum je darin fehlenden Pseudotoluïdin zu sein. Dieselbe besteht darin, eine Flasche mit Fliesspapier zu füllen, das letztere mit Anilin zu tränken, und die so präparirte Flasche unter öfterem Oeffnen drei Monate hindurch dem Sonnenlichte auszusetzen. Unter diesen Umständen wird durch die Einwirkung der häufig zugelassenen Luft das Pseudotoluïdin in einer Weise verändert, welche erlaubt, nach Ablauf der genannten Zeit durch Destillation aus dem Oelbade ein reines Anilin zu gewinnen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXIII. pag. 279.*) Dr. *G. V.*

Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituirte Säureamide.

Nitrosoacetparatoluïd $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ N \end{matrix} \begin{matrix} \\ C^2H^3O \\ NO \end{matrix}$ stellte O. Fischer dar durch Einleiten eines Stromes von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Acettoluïd. Es schmilzt bei 80° unter Zersetzung, ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich. Beim Reduciren wird stets Acetparatoluïd regenerirt.

Fischer fand, dass man bei den Aniliden der Fettkörper die Reaction verallgemeinern kann, dass dagegen das Benzanilid die Reaction nicht giebt:

$$C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ N \diagdown \end{matrix} \!\!\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix} + HNO^2 = C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ N \diagdown \end{matrix} \!\!\begin{matrix} C^2H^3O \\ NO \end{matrix} + H^2O.$$

Nitrosoformanilid $C^6H^5N \begin{matrix} -CHO \\ -NO \end{matrix}$ fällt aus der mit salpetriger Säure behandelten Formanilidlösung in Eisessig beim vorsichtigen Verdünnen mit H^2O in schönen, gelblich weissen Nadeln aus. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 959.*) C. J.

Zur Kenntniss der Phenole.

Runge, der Entdecker des Phenols, erklärte dasselbe für eine schwache Säure, die sich mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen vereine, kohlensaure Alkalien aber selbst beim Erhitzen nicht zersetze. E. Baumann hat nunmehr die Beobachtung gemacht, dass das von Runge angegebene Verhalten des Phenols gegen kohlensaure Alkalien nicht richtig ist, sondern dass vielmehr das Phenol in der Wärme kohlensaure Alkalien zerlegt. 6 g. Phenol wurden in einem Kölbchen mit überschüssigem K^2CO^3 und Wasser am aufsteigenden Kühler zum Kochen erhitzt. Es fand eine reichliche Entwicklung von CO^2 statt, die während 14 Stunden, wie lange das Kochen fortgesetzt wurde, nicht aufhörte. Aus dem Rückstand lässt sich durch Ausschütteln mit Alkohol und Aether das Phenolkalium erhalten. Es ist hierdurch der Beweis geliefert, dass das Phenol bei Siedhitze Kaliumcarbonat zerlegt; bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen findet eine solche Zersetzung nicht statt. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 687.*) C. J.

Aromatische Arsenverbindungen.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen berichtet A. Michaelis ferner:

1) Phenylarsentetrachlorid $C^6H^5AsCl^4$ entsteht als dicke Flüssigkeit durch directe Addition von Chlor zu Phenylarsenchlorür, es erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zu gelben Nadeln, die erst bei 45^0 schmelzen. An feuchter Luft zersetzt es sich, indem zunächst Phenylarsenoxychlorid $C^6H^5AsOCl^2$, dann Monophenylarsensäure $C^6H^5AsO(OH)^2$ entsteht. Im zugeschmolzenen Rohre auf 150^0 erhitzt, spaltet es sich in Arsentrichlorid und Monochlorbenzol:

$$C^6 H^5 As Cl^4 = C^6 H^5 Cl + As Cl^3.$$

2) Phenylarsenoxyd $C^6 H^5 As O$ wird erhalten, indem man Phenylarsenchlorür mit Wasser erwärmt und in kleinen Portionen $Na^2 CO^3$ so lange einträgt, bis kein Brausen mehr erfolgt. Nach dem Erkalten giesst man die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Producte ab, löst dieses in heissem Alkohol, filtrirt und lässt über $H^2 SO^4$ verdunsten, wobei das Oxyd sich in krystallinischen Krusten ausscheidet. $C^6 H^5 As O$ ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

3) Phenylarsenbromür $C^6 H^5 As Br^2$ bildet eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit und wird dargestellt durch Erwärmen des Phenylarsenoxyds mit concentrirter Bromwasserstoffsäure:

$$C^6 H^5 AsO + 2HBr = C^6 H^5 AsBr^2 + H^2 O.$$

4) Monophenylarsinsäureanhydrid $C^6 H^5 AsO^2$ (Nitrobenzol der Arsenreihe) entsteht durch Erhitzen der Monophenylarsinsäure auf 140°:

$$C^6 H^5 AsO(OH)^2 = C^6 H^5 AsO^2 + H^2 O.$$

Es ist ein weisses, amorphes Pulver. Es entspricht in der Arsenreihe dem Nitrobenzol und scheint sich auch wie dieses durch nascirenden Wasserstoff reduciren zu lassen. Mit dem näheren Studium dieser Reaction ist Verfasser noch beschäftigt. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 622.*) *C. J.*

Ueber Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline

berichten R. Anschütz und G. Schultz.

Wird Orthobromanilin, in absolutem Aether gelöst, mit Natrium behandelt, so bedecken sich die Natriumscheiben allmählig mit einer schwarzen Kruste. Das ätherische Filtrat enthält Azobenzol, während sich im Rückstand ausser unverändertem Natrium Bromnatrium und Natriumcarbonat befinden. Das Metachloranilin und das Parabromanilin lieferten bei gleicher Behandlung ebenfalls Azobenzol. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1802.*) *C. J.*

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acetanilid.

Lässt man nach O. Fischer auf eine gut abgekühlte Lösung von Acetanilid in Eisessig so lange einen Strom von

salpetriger Säure einwirken, bis die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün geworden ist, so erhält man beim Eingiessen in Wasser einen schwach gelb gefärbten Niederschlag von Nitrosoacetanilid nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C^6 H^5 \\ C^2 H^3 O \end{matrix} NH + HNO^2 = H^2 O + \begin{matrix} C^6 H^5 \\ C^2 H^3 O \end{matrix} N . NO.$$

Der Körper ist sehr unbeständig und lässt sich selbst über $H^2 SO^4$ nicht längere Zeit aufbewahren, indem alsbald Zersetzung eintritt unter Entwicklung von salpetriger Säure. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisirt werden. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 463.*) *C. J.*

Einwirkung von Brom auf Triamidophenol.

Lässt man nach H. Weidel und M. Gruber zu in $H^2 O$ gelöstem Triamidophenol tropfenweise Brom fliessen, so wird die Flüssigkeit durch vorübergehend gebildetes Diimidoamidophenol intensiv blau gefärbt. Bei weiterem Zusatz von Brom wird sie allmählig braungelb; hört man jetzt auf, so bildet sich nach sofortigem Filtriren von einigen ausgeschiedenen humösen Flocken beim Stehen in einem kühlen Raume nach einigen Stunden eine Ausscheidung von prächtig glänzenden, braungelben Krystallnadeln von Bromdichromazin von der Formel $C^{18} H^8 Br^{11} N^3 O^7$, die sich erklärt durch die Gleichung:

$$3 C^6 H^2 (NH^2)^3 OH + 4 H^2 O + Br^{22} = C^{18} H^8 Br^{11} N^3 O^7 + 6 NH^4 Br + 5 HBr.$$

Trägt man Bromdichromazin in ein Gemisch von gleichen Theilen $H^2 O$ und $H^2 SO^4$, so wird es beim Erwärmen allmählig gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Kocht man aber am Rückflusskühler so lange, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit in eine braune übergegangen ist, Bromwasserstoffentwicklung beginnt und sich beim Verdünnen einer Probe kein Bromdichromazin mehr abscheidet, so bilden sich nach dem Erkalten bei längerem Stehen blätterförmig zu Krusten vereinigte braune Krystalle von Bromdichroïnsäure. Durch Umkrystallisiren aus Aether unter Anwendung von Thierkohle wird sie in farblosen, tafelförmigen Krystallen erhalten.

Sie bildet sich aus dem Bromdichromazin nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Bromdichromazin.}}{C^{18} H^8 Br^{11} N^3 O^7} + 4 H^2 O = \underset{\text{Bromdichroïnsäure.}}{C^{18} H^7 Br^{11} O^{11}} + 3 NH^3.$$

Wässrige oder kohlensaure Alkalien färben die Lösung der freien Säure sehr schnell braun. Es gelingt nur die Salze der Bromdichroïnsäure mit alkalischen Erden darzustellen; sie enthält 3 durch Metall vertretbare Wasserstoffatome. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1137.*) C. J.

Ueber Parabrombenzylverbindungen

berichten C. Loring Jackson und Woodbury Lowery.

1) Parabrombenzylalkohol $C^6H^4BrCH^2OH$ wurde am leichtesten dadurch erhalten, dass man Parabrombenzylbromid einige Tage mit H^2O am Rückflusskühler kochte, bis es die Augen nicht mehr angriff. Der Alkohol bildet lange farblose, elastische, flache Nadeln mit einem schönen, perlenartigen Glanz und unangenehmem Geruch.

2) Parabrombenzylcyanid $C^6H^4BrCH^2CN$, erhalten durch Kochen des Bromids mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung, bildet gelbe, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Krystalle, die in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sind.

3) Parabromalphatoluylsäure $C^6H^4BrCH^2COOH$ wurde durch Erhitzen des Cyanids mit HCl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhalten. Sie bildet lange, weisse, glänzende Nadeln, die in kaltem H^2O wenig, leichter in siedendem löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind. Sie treibt die Kohlensäure sehr langsam und unvollständig aus ihren Salzen aus. Das Ammoniumsalz bildet lange weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1209.*) C. J.

Jodbenzol-Sulfonsäure.

Die Parajodbenzolsulfonsäure erhielt W. Benz durch Zersetzung der aus Sulfanilsäure erhaltenen Diazo-Verbindung mit conc. HJ. Die durch wiederholtes Abdampfen mit H^2O von überschüssiger HJ und J befreite Säure wurde durch Baryumhydrat in das Baryumsalz übergeführt und durch Ausfällen aus demselben mittelst H^2SO^4 in Nadeln erhalten.

Das jodbenzolsulfonsaure Baryum $Ba(C^6H^4JSO^3)^2$ krystallisirt in blendendweissen, mikroskopischen Täfelchen, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

$KC^6H^4JSO^3$ bildet kleine, schöne, vollkommen farblose Nadeln, welche leicht löslich in H^2O sind.

Das Ammoniumsalz $NH^4C^6H^4JSO^3$ krystallisirt ebenfalls wasserfrei in farblosen, mikroskopischen Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1135.*) *C. J.*

Ueber einige in Galizien vorkommende Mineralien

berichtet Prof. Dr. F. Kreutz ungefähr folgendes:

In Dolina wurden mehrere Stücke sehr bituminöser Kohle sog. Gagat aufgefunden, deren Härte = 2,5 und spec. Gewicht 1,2 war. Alle übrigen Eigenschaften waren dermaassen, dass daraus feine Drechsler-Waaren, wie Schmucksachen und dergl. gefertigt werden könnten.

In derselben Ortschaft wurde ein sehr plastischer schwarzer Thon gefunden, welcher besonders nach dem Aufweichen durch Wasser zum Modelliren, Polieren und als dunkelgraue Farbe anzuwenden wäre.

Haarsalz aus Bochnia; es bedeckt den dortigen Salzthon in 4 Ctm. langen lockenförmigen Gebilden.

Faseriges, körniges und blätteriges Steinsalz kommt im Erdwachs in Boryslaw vor. Es enthält viel Bitumen, mit Gasen (wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen) gefüllte Blasen, wesshalb es beim Erhitzen verknistert, bisweilen krystallisirten Anhydrit.

Bläulichgrauer Anhydrit wurde in Kossow als Hauptbestandtheil eines aus Anhydrit, Braunspath, Feuer- und Sandstein bestehenden Gemenges aufgefunden.

Kalkspath bildet im Sandstein von Glinsko neben Zolkiew schöne Krystalle 4 R und in Bogdanowka dünne säulenförmige Aggregate, welche mit 4 R und — 2 R endigen. Die Spitzen sind durch Sandkörner an ihrer vollständigen Ausbildung gehindert worden.

Bleiglanz wurde in Dzwiniacz neben Erdöl und Schwefel mit Zinkblende und Schwefelkies im Kalkmergel gefunden.

Schwefel kommt in Dzwiniacz in zwei Modificationen vor: a) grünlich gelb oder licht gelb in abgerundeten Krystallen; b) röthlich bis schwarz, glänzend in genauen kleinen Krystallen, welche Erdöl enthalten. Sie sind gewöhnlich auf einer Unterlage von Kalkspath angewachsen. Die Formen sind:

$P, P. {}_0P, P. {}^1/_3 P. {}_6P, P. \infty P\breve{\infty}$ und $P. {}^1/_3 P. P\breve{\infty} {}_0P.$

Kupferlasur und Malachit kommen im Quarzgesteine von Stara Robota im Tatragebirge vor.

Schwerspath im Kalkmergel von Swoszowice. Dessen Krystalle wurden schon durch Zeuschner, Ambroz, Zeparovich und Schrauf beschrieben. Sie sind gelblichem Kalkspath eingefügt, sind farblos, säulenförmig mit zahlreichen Flächen. Die Fläche der besten Spaltbarkeit wird als $_0P$ angenommen. Schwieriger werden diese Krystalle nach ∞P und noch undeutlicher nach $\infty P \breve{\infty}$ gespalten. Das letztere gilt noch von P. Die Fläche $_0P$ ist ähnlich schraffirt wie Adularkrystalle. Die Kombinationen sind:

$_0P$. $\infty P \breve{\infty}$. $P \breve{\infty}$. $\frac{1}{2} P \breve{\infty}$ ausserdem $P\breve{2}$, ∞P, $\infty P \bar{\infty}$, $\frac{1}{4} P \bar{\infty}$, $\frac{1}{6} P \bar{\infty}$, $P \bar{\infty}$, seltener $\infty P \bar{3/2}$, noch seltener P.

Die Fläche $\infty P \breve{\infty}$ wird durch $P \breve{\infty}$ oft unterbrochen oder fein schraffirt, wie auch durch ∞P, aber undeutlicher gekerbt. Sie ist oft die Verwachsungsfläche zweier verkürzter Individuen. — Der Schwerspath aus Boryslaw, wo er neben Erdwachs vorkommt, ist krystallinisch: $_0P$, $P\breve{\infty}$ und $P \breve{\infty}$. Diese Aggregate enthalten manchmal kleine Quarzkrystalle.

Ausserdem erhielt Prof. Kreutz bis 2 Ctm. lange Quarzkrystalle aus dem Tatragebirge. Sie treten vorwiegend in Pyramiden auf, mit den Säulenflächen sind sie verwachsen. (*Kosmos. Zeitschr. des Kopernikus-Vereines. — Jahrg. 1877. Heft 8—10.*) *M. D. W.*

Ueber das Meteor von Sokol-Banja

in Serbien berichtet S. M. Losanitch. Am 13. October 1877 gegen 2 Uhr Nachmittags bemerkte man bei völlig klarem Himmel hoch in der Luft zuerst eine leuchtende Kugel, aus der alsbald eine ziemlich grosse, weissliche Wolke entstand. Nach ungefähr 25 Secunden vernahm man drei Detonationen und wenige Secunden später ein vielfältiges, starkes Geräusch. Die Stücke des herunter gefallenen Meteors wurden sogleich gesammelt und den Behörden übergeben. Die Regierung sandte eine Commission, in der sich auch der Verfasser befand und diese constatirte, dass im Ganzen 10 Stücke gesammelt wurden. Das grösste Stück wog 38 Kilog., zwei andere je 16 Kilog. Das Gesammtgewicht des Meteors mochte ungefähr 80 Kilog. betragen haben. Die Länge der Oberfläche, auf der einzelne Stücke zerstreut waren, betrug 12 Kilom., die Breite derselben aber nur 2 Kilom. Das grösste Stück drang 1 Mtr. tief in die Erde. Die Bahn des Meteors bildete mit dem magnetischen Meridian einen Winkel von $220^0\ 50'$ und die Explosion fand in einer Höhe

von etwa 7000 Mtr. statt. Alle einzelnen Stücke waren mit einer schwarzen, rauh glasirten, mit unregelmässigen Vertiefungen versehenen 0,5 Mmtr. dicken Kruste überzogen. Das Innere derselben erscheint den trachitischen Laven ähnlich. Ausserdem lassen sich nach dem Abschleifen Körner und Härchen metallischen Eisens erkennen. Das spec. Gewicht beträgt 3,502 und enthält die Meteormasse neben etwas Schwefeleisen, 3,8—3,7 % metallisches Eisen und 96,2 bis 96,3 % Silicate. Das Eisen wurde mit Hilfe des Magnet herausgezogen. Dieses Eisen besteht aus Fe = 78,13; Ni = 21,7 und Cu = 0,17 %. Das Schwefeleisen enthält 63,84 % Fe, also Fe S.

Aus der ganzen von der äusseren Kruste befreiten Steinmasse zersetzte HCl 60,5—61,79 %. Der Rückstand wurde mit Kalilauge behandelt und auf diese Weise die Kieselsäure ausgezogen.

Die Zusammensetzung der durch Chlorwasserstoffsäure

	1) zersetzbaren	2) nicht zersetzbar. Masse ist:
$Si O^2$	32,24	56,66
Fe O	28,41	23,55
Mg O	30,53	20,84
Mn O	0,2	0,003
$Na^2 O$	0,43	—
$Ka^2 O$	0,09	—
Fe	0,7	—
Ni	0,17	—
Fe S = { Fe	4,31	—
6,78 { S	2,47	—
$Cr^2 Fe O^4$	—	0,11
P	—	Spuren
Zusammen	99,55	101,163.

(*Ber. d. d. chem. Ges. Berlin 1878. Seit. 96—98.*)

M. D. W.

Eine neue Säure von der empirischen Formel $C^5 H^6 O^4$.

G. Beuttel hat die Einwirkung von Kaliumcyanid auf den Monochlorcrotonsäureäthylester studirt und erhielt als Endproduct neben viel Tricarballylsäure geringe Mengen einer zweibasischen Säure, die eine gleiche procentische Zusammensetzung mit der Citracon-, Itacon-, Mesacon- und Paraconsäure hat. Dunin von Wasowicz hat dies Thema weiter verfolgt, und erforscht, dass bei Anwendung von 2 Mol.

Kaliumcyanid auf 1 Mol. Ester in wässerig-weingeistiger Lösung, wenn höhere Temperatur ausgeschlossen ist, die Cyanwasserstoffaddition vollständig umgangen, somit die Bildung von Tricarballylsäure vermieden wird. Es bildet sich auf die Weise nur die zweibasische Säure von der obenangeführten Formel neben ziemlich grosser Menge einer harzähnlichen Substanz, von der die Säure am besten durch Dialyse gereinigt werden kann. —

Die neue Säure krystallisirt äusserst schwer. Die möglichst gereinigte krystallinische Säure schmilzt bei 119° C., löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus denselben fast gleich leicht wieder aus. Auf 120° C. längere Zeit erhitzt, bildet sie einen dicken Syrup, der schon bei 90° C. zu einer glasartigen gelblichen Masse erstarrt, welche jedoch nach Zusatz von einer geringen Menge Wasser wieder krystallinisch wird.

D. v. W. untersuchte eine ganze Reihe von Verbindungen dieser neuen Säure, wie: das saure Ammoniumsalz, das saure und neutrale Kalisalz, dann die Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Eisen-, Blei- und Silbersalze, als auch den Methylester derselben, dessen Zusammensetzung der For-Formel $C^3 H^4 \begin{matrix} COO - CH^3 \\ COO - CH^3 \end{matrix}$ entspricht und aus dem Silbersalze durch Jodmethyl erhalten wird.

Weiterhin studirte er die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die neue Säure und erhielt eine neue Brombrenzweinsäure vom Schmelzpunkte 141° C., die mit denen aus den Citracon-, Itacon- und Mesaconsäuren von Tittig dargestellten Brombrenzweinsäuren zwar isomer, aber nicht identisch ist. Gestützt auf diese Beobachtungen und Resultate zweifelt Verf. nicht, dass die neue zweibasische Säure mit der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure isomer, aber nicht identisch ist. (*Die Monocyancrotonsäure und ihre Zersetzungsproducte. Inaug. Dissert. Freiburg 1877.*) *M. D. W.*

Mineralien aus Kalusz

in Galizien wurden von Prof. J. Niedzwiedzki näher beschrieben. Wir entnehmen diesem Aufsatze folgendes:

Steinsalz kommt daselbst in Krystallen vor, wie dies wo anders nicht vorkommt. Es ist nemlich eine Combination

von $\infty O \infty$ und ∞O^2. Auch eine eigenthümliche faserig-blättrige Verwachsung von Steinsalz und Sylvin (Chlorkalium) wurde dort vorgefunden. —

Anhydrit kommt in Kalusz in kugeligen, strahlenförmige Textur zeigenden Gebilden vor. Er ist ziemlich durchsichtig, fast farblos, übrigens dem stassfurther sehr ähnlich. Die Räume zwischen den Anhydritkugeln sind durch Sylvin ausgefüllt.

Niedz. beschreibt auch den Kalkspath aus Zdzary im galizischen Tatra-Gebirge. Derselbe kommt daselbst in ziemlich grossen Krystallen, die nur durch die Flächen des Hauptrhomboëders R begränzt sind. Dieses Vorkommen des Kalkspaths nur in diesen Rhomboëdern ist sehr selten. (*Kosmos. Zeitschr. des poln. naturforsch. Vereines 1877. p. 73 bis 75 und 142.*) *M. D. W.*

Caesium- und Rubidium-Verbindungen

kommen nach Br. v. Radziszewski in dem Wasser der Wanda-Quelle in Szczawnica (galizischer Badeort) vor. Er hat die Anwesenheit derselben mittelst einem Browning'schen Spektroskop constatirt, bis jetzt aber die Menge derselben quantitativ noch nicht bestimmt. (*Kosmos. Zeitschr. des poln. Kopernikus-Vereines 1877. pag. 75—76.*) *M. D. W.*

Eine neue Arsenikmischung.

Anstatt den Arsenik mit $^1/_{100}$ Colcothar und $^1/_{50}$ Aloë zu vermischen, um Verwechselungen und Vergiftungen vorzubeugen, wie es in Frankreich gesetzlich angeordnet ist, schlägt Grimauld vor, 100 Thle. Arsenik mit 1 Thl. schwefelsaurem Eisen und 1 Thl. Ferrocyankalium etwas befeuchtet zusammen zu reiben.

Diese Mischung ist bläulich, sieht verdächtig aus, schmeckt tintenartig metallisch und färbt so stark, dass sie festen und flüssigen Nahrungsmitteln nicht beigemengt werden kann, ohne die Farbe und den Geschmack derselben auffallend zu verändern. (*Répertoire de Pharmacie. Mars 1877. p. 146.*)
Bl.

Ueber japanische Porzellanerde und Porzellan

stattete Wurz, der Preisrichter auf der Weltausstellung zu Philadelphia 1876, einen Bericht ab, dem ich die Analysen von 8 verschiedenen Porzellansteinen und 2 Porzellansorten entnehme.

1) Der Tsuji-chuchi ist der werthvollste Porzellanstein, wird bei Jolzumiyama gefunden und enthält keinen Kalk. Er besteht aus:

Wasser . . .	2,518	Magnesia . . .	0,099
Kiesel	78,181	Natron	1,744
Alaunerde . .	15,699	Kali	0,551
Eisenoxydul . .	0,663	Mangan . . .	Spuren.
Kalk	keinen		

2) Der Shiro-chuchi ist härter, dichter und zäher als der vorhergehende, sonst ihm sehr ähnlich. Seine Zusammensetzung ist:

Wasser . . .	3,330	Magnesia . . .	0,096
Kiesel	77,685	Natron	1,469
Alaunerde . .	15,189	Kali	0,508
Eisenoxydul .	0,895	Manganoxydul .	0,013
Kalk	0,146	Schwefel . . .	Spuren.

3) Der Sakaime-chuchi. Diese Sorte wird gewöhnlich mit der vorhergehenden vermischt, um dickes, gewöhnliches Porzellan herzustellen. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

Wasser . . .	3,320	Magnesia . . .	0,229
Kiesel	78,073	Natron	1,722
Alaunerde . .	13,993	Kali	0,961
Eisenoxydul . .	1,020	Manganoxydul .	0,031
Kalk	0,186		

4) Der Uwa-kuszuri-chuchi wird mit Holzasche vermischt und zur Zusammensetzung der Glasur verwendet. Er ist reicher als die vorhergehende Sorte und klebrig. Er war zusammengesetzt aus:

Wasser . . .	3,715	Magnesia . . .	keine
Kiesel	78,210	Natron	1,385
Alaunerde . .	14,407	Kali	0,142
Eisenoxydul . .	1,408	Schwefel . . .	Spuren.
Kalk	0,097		

5) Der Indo-chuchi ist grobkörnig, hart und schliesst noch zuweilen das unveränderte Mineral ein, aus welchem alle

vorher genannten Sorten durch einen noch unbekannten Process entstanden sind. Er enthält:

Wasser	1,155	Magnesia . . .	0,064
Kiesel	82,292	Natron	2,981
Alaunerde . .	11,981	Kali	0,506
Eisenoxydul . .	0,139	Manganoxydul .	0,072
Kalk	0,287		

6) Der Kudarn-yama-chuchi auch Kesso-chuchi genannt, ist die einzige Sorte, welche selbst im Aussehen sich dem Thon nähert. Sie ist rein weiss, fühlt sich etwas fettig an und wird leicht zwischen den Fingern zerrieben. In Wasser zerfällt sie unter Luftaustritt zu Pulver, doch ist die teigartig gewordene Masse weniger plastisch als ächter Thon. Sie bestand aus:

Wasser . . .	7,607	Kalk	keinen
Kiesel	49,931	Magnesia . . .	0,206
Alaunerde . .	38,738	Natron	1,445
Eisenoxydul .	1,582	Kali	0,440

Diese Sorte kann als eine Art Pinite und zwar als amorphe Damourite angesehen werden, mit dem Unterschiede Natron statt Kali und im geringeren Verhältnisse als andere Pinite zu enthalten.

7) Der Sei-ji-chuchi kommt nicht aus den Jelzumi-yama-Brüchen, sondern aus irgend einer anderen benachbarten Gegend. Er wird als Material einer grünen Glasur verwendet. Sein Korn ist viel gröber, rauher als der der vorhergehenden Mineralien und hat ein blättriges Gefüge. Er ist dem Ansehen nach ein veränderter Feldspathpsammit, welcher die Farbe ausgenommen, dem braunen oder rothen Sandsteine nicht unähnlich ist. Seine Zusammensetzung ist:

Wasser . . .	1,297	Kalk	keinen
Kiesel	77,844	Magnesia . . .	0,307
Alaunerde . .	13,510	Natron }	3,993
Eisenoxydul . .	1,580	Kali } . . .	

8) Der Shira-kawa-chuchi ist ebenfalls nicht aus Jelzumi-yama und wird mit 2 und 3 gemischt zur Glasur für die Craquelé-Waaren verwendet. Er ist weiss mit bräunlichen Streifen, seine Zusammensetzung ist:

Wasser . . .	0,91	Magnesia . . .	0,24
Kiesel	79,13	Natron }	1,49
Alaunerde . .	16,44	Kali } . . .	
Eisenoxydul . .	1,28	Manganoxydul .	0,15
Kalk	keinen		

Die zu den Analysen genommenen Mineralien waren alle gewaschen und über SO^3 getrocknet.

Die beiden untersuchten Porzellansorten waren:

	I. Feines Porzellan aus gewaschenen Tsuji-chuchi 70 % u. Shiro-chuchi 30 %.	II. Gewöhnliches Porzellan aus gewaschenen Shiro-chuchi 50 % und Sa-kaime-chuchi 50 %.
Kiesel	78,763	74,545
Alaunerde . .	17,847	19,315
Eisenoxydul . .	0,638	0,916
Kalk	0,213	0,106
Magnesia . . .	0,029	0,176
Natron . . .	1,975	2,832
Kali	0,203	0,566

(*The american Chemist. December 1876. p. 220 sq.*) *Bl.*

Ueber Waschblau und seine Analyse

hat Derbrunner mit Assistenz von John F. Grossklaus umfassende Untersuchungen angestellt.

Die verschiedenen, als Waschblau verkauften Pigmente bestehen hauptsächlich aus Berliner Blau $(Fe\,Cy^6)\,3\,Fe^4 + 18\,H^2O$, jedoch werden einige dadurch bereitet, dass man Stärke in kalte Indigolösungen taucht, wobei der Farbstoff absorbirt wird. Die letztere Sorte Waschblau trifft man ziemlich selten an, die erstere aber fast in jedem Hause unter verschiedenen Namen und in den verschiedensten Packungen.

Lösliches Berliner Blau, wie die Chemie es nennt, kommt im Markt nicht vor, sondern nur das unlösliche findet Anwendung zur Darstellung von Waschblau. Es entsteht, wenn man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz einer gleichen Menge von gelöstem Eisenvitriol zusetzt, und den weissen Niederschlag mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt. Es ist in destillirtem Wasser nicht löslich, jedoch leicht löslich in Lösungen von weinsteinsaurem Ammoniak, Oxalsäure und gelbem Blutlaugensalz. Nur die beiden letzten Lösungsmittel sind von practischer Bedeutung. Oxalsäure muss zu völliger Lösung des trocknen Berliner Blau's in etwa $^1/_6$ seiner Gewichtsmenge angewandt werden. Da aber Oxalsäure giftig ist, so ist es ohne Zweifel vorzuziehen, die Lösung mit dem völlig unschädlichen Blutlaugen-

salz vorzunehmen. Zur Herstellung von blauer Tinte sollte immer Blutlaugensalz genommen werden, schon weil es die Stahlfedern nicht angreift. Man fügt das Blutlaugensalz am besten dann hinzu, wenn der entstandene und oxydirte Niederschlag von Berliner Blau nach dem hinreichenden Waschen von dick breiiger Consistenz ist, mit etwa 60 Procent Wassergehalt. Diese Mischung passirt dann wiederholt durch ein Rührwerk, wird dann bei etwa 120° F. (48,89° C., 39,11° R.) getrocknet und zum Verkauf gemahlen. 50 Kilog. Blutlaugensalz liefern 40 Kilog. trocknes Berliner Blau, fast genau die berechnete Menge; dieses erfordert etwa 6 Kilog. Blutlaugensalz zur Lösung.

Das so erhaltene Pigment (Waschblau) bildet ein leichtes, dunkelblaues Pulver, das in Wasser völlig löslich ist, in Stücken hat es einen schönen Bronzeglanz. Die Farbe der Lösung ist schön blau-violett, aus sehr verdünnten Flüssigkeiten dargestellt, ist etwas Fluorescenz vorhanden. Dieses Blau ist theurer, als das durch Oxalsäure löslich gemachte, die Patent-Verpackungen enthalten so kleine Mengen Waschblau, dass die Kosten der Verpackung und Signatur höher sind als der Werth des Inhalts und so den Fabrikanten ein hübscher Profit bleibt.

Die meisten Waschblau des Handels enthalten Oxalsäure, deren Nachweis nicht leicht ist, denn bei Zusatz von Kalkacetat wird nicht nur oxalsaurer Kalk niederfallen, sondern auch das seines Lösungsmittels beraubte Berliner Blau. Die Undurchsichtigkeit der Lösung, wenn nicht excessiv verdünnt, erleichtert eine directe Reaction auch nicht. Zum Nachweis der Oxalsäure schlägt Derbrunner vor:

Etwa 6,09 Decig. des zu untersuchenden Waschblaus werden mit Aetznatron erhitzt. Das Pigment zersetzt sich dadurch zu Natriumeisencyanür, Eisenoxydhydrat und oxalsaurem Natron. Das Eisenoxydhydrat wird aus der Lösung abfiltrirt, und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Ist Oxalsäure vorhanden, so wird aus der essigsauren Lösung der oxalsaure Kalk niederfallen. Man kann der Sicherheit wegen auch den Eisenniederschlag auf Oxalsäure prüfen, obgleich Derbrunner in diesem niemals Oxalsäure fand.

Um das Vorhandensein von gelbem Blutlaugensalz in Waschblau zu ermitteln, bringt man einige Tropfen der concentrirten Lösung auf Filtrirpapier und lässt verlaufen. Wegen der Capillarität wird sich rings um den blauen Flecken

eine farblose nasse Zone bilden, auf welche man mit einem dünnen Glasstabe einen Tropfen verdünnter Lösung von Eisenchlorid bringt und beobachtet, ob sich Berliner Blau bildet.

Zur Bestätigung dient folgende Probe: Wenn das Waschblau Blutlaugensalz enthält, so wird der wässrige Auszug des Glührückstandes Cyankalium enthalten: Silberreaction; Kochen mit einem Tropfen Schwefelammonium und Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid, rothe Färbung. Da sich Berliner Blau schon bei geringer Hitze zersetzt, so wird der wässrige Auszug bisweilen unzersetztes Blutlaugensalz enthalten: Prüfen mit Eisenchlorid.

Reines Berliner Blau verliert bei 212° F. (100° C., 80° R.) 7,22 Procent Wasser, deshalb steigern die Fabrikanten die Hitze des Trockenraums nie über 100 bis 120° F. (37,78 bis 48,89° C., 30,22 — 39,11° R.).

Beim Glühen hinterbleiben je nach dem Hitzegrad verschiedne Eisenrückstände. Der Verlust beim Glühen lässt demnach keinen Schluss auf die Menge des vorhandenen Blaus ziehen, die Titrir- oder Gewichtsanalyse des Eisens ist stets nothwendig, namentlich bei Oxalsäure haltigem Waschblau. — Waschblau wird schwerlich jemals verfälscht.

Um das quantitative Verhältniss zwischen dem Eisen und der Gesammtmenge des Blaus zu ermitteln, stellte Derbrunner ein reines Präparat nach der Methode der Fabrication im Grossen dar, das bei 80° F. (26,67° C., 21,33° R.) getrocknet wurde.

100 Blau erfordern 17,290 Procent Eisenoxyd. Beim Glühen gingen 60,58 Procent an Gewicht verloren; Rückstand 39,42 Procent mit einem Gehalt von 47,50 Procent Eisenoxyd, also fast genau die berechnete Menge.

Daraus kann die Menge des reinen Blaus berechnet werden, und es dürfte practisch correct sein, die Menge des gefundenen Eisenoxyds mit 2 zu multipliciren, um die Menge des Handelsblaus zu finden.

Es giebt noch zahlreiche andere blaue Pigmente, so Turnbull's Blau, Ferridcyaneisen, Eisenferridcyanür; Chromblau, so genannt, weil doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure den weissen Niederschlag oxydiren; Stahlblau, dargestellt durch Behandeln des weissen Niederschlages mit Salzsäure u. a. Doch dienen diese Blau nie als Waschblau und kommen hier nicht in Betracht. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 64 — 68.*) *R.*

Directe Darstellung von Soda und Pottasche aus den Chlorverbindungen.

Der Process von E. Bohlig beruht darauf, dass oxalsaure Magnesia, wie sie im Verlaufe des Processes gewonnen wird, sich mit Kochsalz und Salzsäure zersetzt nach folgender Gleichung:

$$MgC^2O^4 + HCl + NaCl = NaHC^2H^4 + MgCl^2.$$

Das oxalsaure Natron bringt man in einem luftdicht schliessenden Fass mit Magnesiumcarbonat und Wasser; unter Entwicklung von Kohlensäure bildet sich doppelt kohlensaures Natron und oxalsaure Magnesia.

Die Lösung des doppeltkohlensauren Natrons kocht man mit Magnesia, die man bei der Destillation des Chlormagnesiums erhält und bekommt so kohlensaures Natron und wieder zu verwendende kohlensaure Magnesia. Der Process geht vor sich nach der Gleichung:

$$NaHC^2O^4 + MgCO^3 = MgC^2O^4 + NaHCO^3$$

$$2NaHCO^3 + MgO = Na^2CO^3 + MgCO^3 + H^2O.$$

Die nöthige Oxalsäure gewinnt man durch Kochen von Fichtensägespänen mit Kalilauge von 36° B. (*Dingl. Journ. B. 224. H. 6.*) Dr. *E. G.*

Verhalten des Eisenoxydes.

Moissan leitete über Eisenoxyd, welches aus oxalsaurem Eisenoxyd dargestellt war, 30 Minuten lang Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 350°. Das erhaltene schwarze Pulver war nicht entzündbar und hatte die Zusammensetzung des Magneteisensteins.

Ein Strom Wasserstoff 20 Minuten lang über Eisenoxyd bei 500° geleitet, reducirte dieses zu einem schwarzen, matteren Pulver als das vorhergehende. Dasselbe war magnetisch, entzündete sich von selbst und entsprach, seiner Zusammensetzung nach, dem Eisenoxydul. Es reducirte Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher bei 100° und zersetzte Salpetersäure bei Weissgluth. Wird Sauerstoffgas in ein kleines Glas, welches einige g. dieses Oxyduls enthält bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, so wird dieses weissglühend, und verbrennt zu Eisenoxyd.

Seine Verwandtschaft zu Sauerstoff ist so gross, dass es Kohlensäure bei 500° zersetzt und Eisenoxydoxydul bildet:

$$3FeO + CO^2 = Fe^3O^4 + CO.$$

Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur und Stickstoff bei 450° wirken auf dieses Eisenoxydul nicht ein. Wurde Eisenoxyd bei 700° durch Wasserstoff oder CO reducirt, so blieb metallisches, nicht selbst entzündbares Eisen zurück. Die Reduction findet so statt, dass gegen 350° Eisenoxydul, bei 500° selbst entzündbares Eisenoxydul und gegen 700 bis 800° metallisches Eisen gebildet wurde.

Das von Debray erhaltene Eisenoxydul ist nicht magnetisch und entzündet sich nicht, wenn es der Luft ausgesetzt wird. Mit Salpetersäure behandelt, entweichen salpetrige Dämpfe und giebt Eisenoxyduloxyd, wenn es verbrannt wird. Das von Moissan dahingegen dargestellte Eisenoxydul ist magnetisch, entzündet sich von selbst, wird weissglühend, wenn Salpetersäure darauf einwirkt und lässt nach seiner Verbrennung Eisenoxyd zurück.

Wird das bei 440° erhaltene selbstentzündbare Eisenoxydul in einem Strom von Stickstoff einer Temperatur bis zu 1000° ausgesetzt, so verliert dieses seine Eigenschaften und zeigt die des Eisenoxyduls von Debray; woraus Verf. schliesst, dass es 2 allotropische Zustände des Eisenoxyduls gäbe. (*Répertoire de Pharmacie. No. 11. Juillet 1877. pag. 393.*) *Bl.*

Eisen vor Rost zu schützen.

Liegt Eisen an feuchter Luft, so wird dieses bekanntlich mit Eisenoxydul, dann Eisenoxyd überzogen und dieses Eisenoxyd giebt seinerseits etwas Sauerstoff an das noch nicht oxydirte Eisen, welches es bedeckt, ab. Luft dringt durch die poröse Schicht des Eisenoxyds, so dass nach einer gewissen Zeit nicht allein die Oberfläche, sondern die ganze Masse des Eisens in Eisenoxyd übergeführt wird. Ausser diesen beiden Oxyden, welche sich freiwillig bilden, giebt es noch ein 3. Oxyd, das Eisenoxyduloxyd = Fe^2O^4, den Magneteisenstein, worauf feuchte Luft, selbst Säuren und ätzende Alkalien nicht einwirken.

Wird Eisen in einer hohen Temperatur der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe ausgesetzt, so bedeckt sich dasselbe mit einer Schicht dieses schwarzen Oxyduloxyds, dessen Dicke von der Temperatur und Expositionsdauer abhängig ist. Dieses Oxyd ist härter als das Eisen selbst und hängt so fest an demselben, dass es jeder mechanischen und chemischen Kraft widersteht.

Barff, der Erfinder dieser Conservirungs-Methode des Eisens, wird grosse Kammern herstellen, welche auf 1200° Fa. erhitzt werden und das Eisen aufnehmen können. (*Répertoire No. 11. Juin 1877. p. 348.*) *Bl.*

Albumin.

Kingzett und Zingler haben sich ein Patent ertheilen lassen auf ein Verfahren, um Blutalbumin farblos und haltbar zu machen. Es besteht darin, dass sie entweder direct das nicht defibrimirte Blut oder blos das Blutserum mit etwa 5 Procent Terpenthin versetzen, auf 30 — 60° C. erwärmen und einen raschen Luftstrom hineinleiten. Nachdem dies einige Stunden fortgesetzt ist, lässt man klären, zieht die Albuminsolution mit einem Heber ab und filtrirt.

Die Wirkung des Terpenthins beruht darauf, dass sich bei der Oxydation desselben Wasserstoffsuperoxyd und Camphorsäure bilden, wie die Verfasser dargethan. Jenes zerstört den Farbstoff der rohen Albuminsolution, dieses dient als Antisepticum für dieselben. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 379. Septbr. 1877. pag. 254.*) *Wp.*

Schwefelmilch in der Färberei.

Schon vor Jahren zeigte M. Reimann, dass die Fähigkeit poröser Körper, Farbstoffe anzuziehen, für die Färberei von Wichtigkeit, sobald der poröse Körper eine weisse resp. helle Farbe hat, dass z. B. gefällte Kieselsäure, in einem Faserstoff niedergeschlagen, welcher substantive Farbstoffe nicht anzuziehen vermag, denselben sofort zur Aufnahme der Pigmente befähigt. Dieselbe Rolle spielt nun nach dem Verfasser auch der präcipitirte Schwefel bei der Wollenfärberei mit Anilingrün. Die Verwendung des letzteren in der Färberei stiess auf Schwierigkeiten, weil der sehr lösliche Farbstoff sich auf der Wolle ohne weiteres nicht fixirt; ganz abweichend von allen anderen Anilinfarbstoffen, welche mit Begierde von der Wollenfaser aufgenommen werden. Zufällig machte man die Entdeckung, dass Wolle, wenn sie in etwa 80° C. warmer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, versetzt mit dem entsprechenden Quantum Salzsäure, einige Zeit behandelt wurde, den grünen Anilinfarbstoff mit Leich-

tigkeit aufnahm. Dies erklärt sich durch die Aufnahme des durch die Salzsäure gefällten Schwefels seitens der Wollenfaser, und bewies Reimann durch entsprechende Versuche, dass Wolle, mit Schwefelmilch angesotten, das Anilingrün annimmt, nachdem der präcipitirte Schwefel aber wieder entfernt ist, zur Aufnahme von Anilingrün unfähig wird. Verfasser will die Möglichkeit einer Benutzung der Schwefelmilch zur Beizung von Baumwolle einer genauern Untersuchung unterwerfen. (*Ber. d. d. chem. Ges. X. 1959.*)

C. J.

Schweflige Säure zur Fabrication von Eis.

Die gewöhnlichen Eismaschinen gründen sich entweder auf die Wärme, die beim Verdunsten vom flüssigem Ammoniak latent wird, oder die gebunden wird, wenn sehr stark comprimirte Luft plötzlich der Expansion überlassen wird.

Pictet hat eine sehr einfache Eismaschine construirt, die auf der durch flüssige schweflige Säure erzeugten Verdunstungskälte beruht. Es gelang ihm erst jetzt durch Erfindung einer sehr billigen Herstellungsmethode der schwefligen Säure sein Princip für die Praxis verwerthbar zu machen. Nach dieser Methode wird die schweflige Säure erhalten, indem man einen feinen Strahl von Schwefelsäure auf Schwefel bei 400° einwirken lässt. Bei dieser Temperatur wirkt der Schwefel reducirend auf die Schwefelsäure und man hat nur noch nöthig, die gebildete schweflige Säure von anhängender Schwefelsäure, Wasser und Schwefel zu befreien, was geschieht, indem man dieselbe der Reihe nach durch concentrirte Schwefelsäure, und mehrere mit Baumwolle lose erfüllte Behälter streichen lässt. Sie verlässt diese Behälter vollkommen gereinigt und wird in ein stark abgekühltes Gefäss geleitet, worin sie sich verdichtet. Sie ist in diesem Zustande rein und wasserfrei und kann in metallenen Gefässen aufbewahrt werden. So wird sie in kupfernen Gefässen von Frankreich nach Amerika und Aegypten zur Eisfabrication exportirt.

Die Maschine selbst scheint viel Aehnlichkeit mit der Carré'schen Maschine zu haben; sie besteht aus einem Abkühlungsgefäss, einem Condensator und einer durch einen Dampfmotor in Bewegung gesetzten Pumpe.

Der Preis des mittelst schwefliger Säure dargestellten Kunsteises soll nach Pictet ein minimaler sein und 1 Cen-

time per Kilog. kaum übersteigen. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XVIII. No. 4 u. 5. pag. 229 u. 230.*) Dr. *E. H.*

Ueber die Leimung des Papiers.

Das Papier wurde früher ausschliesslich dadurch gegen das Fliessen und Eindringen der Tinte geschützt, dass der trockene Bogen in eine Leimlösung getaucht und äusserst vorsichtig und langsam getrocknet wurde. Das neue Verfahren besteht darin, dass eine Lösung von Harzseife in dem Glanzstoff-Holländer mit Alaun im Ueberschuss zersetzt wird. Das so erhaltene einmal getrocknete Papier besitzt, wenn die Operation richtig ausgeführt wird, ähnliche Eigenschaften, wie das mit Leim behandelte, die Tinte überschreitet die von der Feder gezogenen Grenzen nicht. Dies Verfahren wird mit dem Namen Harzleimung, Stoffleimung oder vegetabilische Leimung bezeichnet, während man die ältere Methode als animalische Leimung bezeichnet. Die bedeutend billigere und schnellere vegetabilische Leimung hat die animalische beinahe vollständig verdrängt. Aus Versuchen, die C. Wurster, über die vegetabilische Leimung des Papiers anstellte, folgert er, dass die Leimung des Papiers darin besteht, die Faser mit möglichst fein vertheiltem Harze zu umhüllen. Die Harzmenge, welche nöthig ist, um ein Papier leimfest zu machen, hängt lediglich ab von der Grösse der Oberfläche des Harzes in Verhältniss zu seinem Gewichte. Diese feine Vertheilung wird erreicht durch das Fällen des freien Harzes aus der Harzseife mittelst Thonerdesalzen im Ueberschuss. Eine noch grössere Vertheilung des Harzes erhält man nach dem Verfasser, indem man eine Lösung von Harzseife mit grösseren Mengen etwas Kohlensäure enthaltenden Wassers verdünnt, wobei die Lösung durch abgeschiedenes freies Harz milchartig getrübt wird. In dieser Milchform ist das Harz in solch kleinen Partikeln vorhanden, dass diese ungehindert durch die Poren des Filters hindurchlaufen und wochenlang in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1794.*) *C. J.*

Rothfärbung gelber Ziegelsteine.

Die gelben, aus stark kalkhaltigem Ziegelthon gebrannten Steine, welche als äussere Bekleidung der Bauwerke sehr beliebt sind, zeigen zuweilen mehr oder weniger grosse,

flammenartig geformte rothe Flecken und werden dadurch zur Bekleidung untauglich. Die Herren R. Biedermann und S. Gabriel nahmen jüngst Veranlassung, solche Steine zu analysiren und sich mit der Frage nach der Ursache dieser Färbung zu beschäftigen. Die Rothfärbung war bis zur Dicke von höchstens 2—3 Millimeter in die Masse eingedrungen. Die Analyse des rothgefärbten und des gelben Theiles ergab folgende Resultate:

	Rother Theil	Gelber Theil
Kieselsäure .	53,96	57,55
Thonerde . .	10,29	11,98
Eisenoxyd . .	6,25	10,05
Magnesia . .	1,76	1,51
Kalk	16,70	17,85
Schwefelsäure	11,10	0,88
	100,07	99,53.

Der charakteristische Unterschied in der Zusammensetzung der beiden verschieden gefärbten Massen findet sich in dem Gehalt an Schwefelsäure und scheint hierin die Ursache der verschiedenen Färbung zu beruhen. Diese Schwefelsäure kommt nach Ansicht der Verfasser aus dem schwefelhaltigen Brennmaterial; es ist eine den Ziegelfabrikanten wohlbekannte Erfahrung, dass die Rothfärbung der Ziegel besonders bei Anwendung von Steinkohle als Brennmaterial eintritt.

Die gelbe Färbung der Steine rührt nach ihrer Ansicht von einem Eisenoxyd-Kalk-Silicat her. Durch Hinzutritt von Schwefelsäure wird dieser Verbindung Kalk entzogen, und jetzt gelangt die rothfärbende Kraft des Eisenoxyds oder vielmehr des Eisenoxydsilicats zum Ausdruck. In den Verbrennungsproducten des schwefelhaltigen Brennmaterials ist natürlich keine Schwefelsäure, sondern schweflige Säure enthalten. Directe Versuche zeigten nun, dass, wenn ein Gemisch von feuchter SO^2 und feuchter Luft über glühenden Kalk geleitet wird, schwefelsaurer Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge sich bildet.

Das Correlat zu dieser leichten Bildung von $CaSO^4$ unter oxydirenden Einflüssen ist die schon längst bekannte leichte Reducirbarkeit von $CaSO^4$ zu CaS; die in der Porzellanglasur bisweilen vorkommenden schwarzen Pünktchen haben nach Sarnow ihre Entstehungsursache in der Reduction des in der Glasur enthaltenen Gypses zu Schwefelcalcium. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1549.*) *C. J.*

Zucker in Branntwein.

Nach Springer giebt jeder Branntwein, welcher mehrere Jahre in eichenen Fässern gelagert hat, mit der Fehling'schen Flüssigkeit einen starken Niederschlag von Kupfertannat, welches beim Erhitzen zu Kupferoxydul reducirt wird. Ein Zuckergehalt ist aus dieser Reaction demnach nicht zu folgern.

Wurde die Gerbsäure durch schwefels. Eisen oder essigsaures Blei gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit der Fehling'schen Flüssigkeit gekocht, so entstand eine schwache Reaction auf Zucker, welche Verf. veranlasste zu untersuchen, in welcher Weise der Zucker entstanden sein könne.

Nach seiner Untersuchung entsteht Zucker, welcher im Branntwein gefunden werden kann, aus dem Tannin, welches mit der Zeit aus dem Fassholz ausgezogen und theilweise in Glucose umgewandelt wurde. Ein absichtlicher Zusatz von Zucker in Branntwein ist aus diesem Grunde mit der Fehling'schen Flüssigkeit nicht mit Bestimmtheit zu erkennen. (*The american Chemist. November 1876. pag. 203.*)

Bl.

Aconitsäure im Zuckerrohrsafte und dem Rohzucker.

Arno Behr stellte diese Säure aus der sogenannten Melade und der Zuckermelasse dar. Dieser Syrup wurde mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und durch essigsaures Blei gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde mit SH zersetzt, das SPb getrennt und das Filtrat gekocht, um den SH zu verjagen, nachdem er zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt worden war. Ist die Lösung, nachdem sie durchs Kochen Ammoniak verloren hat, wieder sauer geworden, so wird die andere Hälfte der Säure zugegossen und dann soweit concentrirt, bis ein Salz in krystallinischen Krusten anschiesst. Aus Wasser wiederholt auskrystallisirt, wird das Salz durch SO^3 zersetzt und mit Aether behandelt. Nach Verdunsten desselben bleibt eine saure Substanz in feinen Nadeln zurück, welche bei 100° C. getrocknet, bei 172—173° C. schmelzen.

Verf. stellte das Silber- und Kalksalz dar und hegte keinen Zweifel, dass er Aconitsäure habe, wenn auch der Schmelzpunkt höher gefunden wurde, als er in Lehrbüchern angegeben wird. Der Schmelzpunkt der Aconitsäure aus dem Aconitum,

aus dem Melassezucker, aus den süssen Wässern der Kohlenfilter, welche in Zuckerraffinerien gebraucht werden, weicht ebenwohl unter einander ab, und mag wohl daran liegen, dass man nicht genau die Temperatur angeben kann, bei welcher die reine Aconitsäure schmilzt, indem sie im Schmelzen zersetzt wird.

Die Aconitsäure ist nach dem Verf. ein normaler Bestandtheil des Zuckerrohrs und findet die Thatsache interessant, dass die beiden Pflanzen, welche den meisten Zucker enthalten, die Zuckerrüben und das Zuckerrohr, 2 sehr nahe verwandte Säuren, nemlich die Citronen- und Aconitsäure enthalten und beide enthalten in ihren Molecülen dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome als der Fruchtzucker. (*The american Chemist. February 1877 No. 80. pag. 289.*) *Bl.*

Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume.

Bei der Destillation von Ricinusöl für sich unter sehr schwachem Druck erhielt F. Krafft ein farbloses öliges Destillat, dessen Menge meist zwischen einem Drittel und der Hälfte vom angewandten Volumen schwankte, daneben wenig einer wässrigen Flüssigkeit, während der Rückstand in der Retorte zu einer schwammigen, verseifbaren Masse erstarrte. Das übergegangene Oel besteht etwa zur Hälfte aus Oenanthol, welches daraus nach dem Trocknen durch zwei- bis dreimalige Rectification im luftverdünnten Raume ganz rein erhalten wird. Nach Beseitigung des Oenanthols steigt das Thermometer bei weiter fortgesetzter Destillation fast plötzlich um mehr als 100° und bleibt dann wieder lange stationär. Der jetzt übergehende und in der abgekühlten Vorlage bald krystallinisch erstarrende Körper scheint ein neues Glied der Oelsäurereihe zu sein von der Formel $C^{11} H^{20} O^2$. Eine nähere Untersuchung wird beabsichtigt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 2034.*) *C. J.*

Aricin und verwandte Substanzen.

O. Hesse kommt im Verlauf einer Untersuchung des sogen. Aricins, Cinchovatins und Cusconins zu dem Resultat, dass diese von einigen Chemikern bisher als eigenthümliche Alkaloïde angesprochenen Substanzen mehr oder minder verunreinigtes, bezügl. metamerisirtes Cinchonidin gewesen seien. (*Ann. Chem. u. Ph. 181. 1, 58.*) *C. E.*

C. Bücherschau.

Anleitung zur Harn-Analyse für practische Aerzte, Apotheker und Studirende von Dr. W. F. Loebisch, Docent an der K. K. Universität und I. Assistent am Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien. Mit 26 Holzschnitten. Wien 1878. Urban & Schwarzenberg, Maximilianstrasse No. 4.

Vorliegendes Werk darf von Aerzten und Apothekern mit Freuden begrüsst werden. In der analytischen Chemie bildet die Harnanalyse einen selbstständigen Theil, und zwar für den Arzt den wichtigsten Theil der Analyse. Die neuere Richtung der Medicin ist sich dessen auch vollkommen bewusst, und arbeitet desshalb fort und fort darauf hin, dem Studium der Medicin eine gründliche chemische Kenntniss anzureihen.

Wenn es nun wohl auch selten der Fall sein wird, dass ein tüchtiger Arzt zugleich ein geübter Chemiker ist, da das Studium der Medicin ein zu umfangreiches ist, als dass es dem Studirenden Zeit lassen könne, die Nebenfächer gründlich durchzuarbeiten, so muss es doch mit Freuden begrüsst werden, wenn an Hochschulen Laboratorien für angewandte medicinische Chemie errichtet und Vorlesungen über letztere gehalten werden.

Eine Hauptaufgabe dieser Laboratorien dürfte es sein, den Medicinern eine gründliche practische Uebung in der Untersuchung des Harns zu geben.

Dr. Loebisch hat in seinem Buche nicht allein seine Erfahrungen, die er als Assistent an einem solchen Laboratorium gemacht hat, niedergelegt, sondern er hat auch mit grosser Sorgfalt die Literatur dieses Zweiges der Medicin bis auf die neueste Zeit gesichtet, und so zugleich mit dem Handbuch zum selbstständigen Arbeiten, durch Autorenangaben dem Leser Gelegenheit gegeben, mit Leichtigkeit die einzelnen Fälle nachzulesen.

Das Buch ist in sechs Abschnitte eingetheilt:

I. Physikalische Eigenschaften des Harns.
II. Normale Harnbestandtheile.
III. Anormale Harnbestandtheile.
IV. Zufällige Harnbestandtheile.
V. Sedimente des Harns.
VI. Verhalten des Harns bei Erkrankungen der Blase, des Nierenbeckens und der Nieren.

Die Angaben, die der Verfasser in den einzelnen Abschnitten macht, sind sowohl für den Arzt, wie für den Apotheker oder Chemiker berechnet und wo nöthig durch gute Holzschnitte erläutert.

Ausser dem ausgezeichneten Werk von Neubauer und Vogel, welches im Jahre 1876 schon die 7. Auflage erlebte, existirte kein ausführlicheres Buch über die Beurtheilung des Harns. Vorliegendes Werk reiht sich ihm ebenbürtig an.

Jena. *C. Stöhr.*

Kritische und practische Notizen zur Pharmacopoea Germanica. Ein Beitrag zur Vorbereitung ihrer nächsten Ausgabe von Ernst Biltz, Apotheker in Erfurt.

Der in Beziehung der Kritik der Pharmacopöe schon so vielfach thätig gewesene Herr Verfasser hat in dieser Brochüre einen sehr werthvollen Beitrag für die neue Herausgabe einer deutschen Pharmacopöe geliefert, so dass jedem Collegen das Studium der Schrift anempfohlen werden muss, um zu weiterem Nachdenken Anlass zu geben. Eine Kritik des Inhaltes im Einzelnen würde den hier gebotenen Raum überschreiten.

Jena. *Klemm*, Apotheker.

Medicinische Specialitäten. Eine Sammlung aller bis jetzt bekannten und untersuchten medicinischen Geheimmittel, mit Angabe ihrer Zusammensetzung nach den bewährtesten Chemikern gruppenweise zusammengestellt von C. F. Capaun-Karlowa, Apotheker. Wien, A. Hartleben's Verlag. 1878.

Das Werkchen bildet den 36. Band der chemisch-technischen Bibliothek aus dem rührigen Verlage von A. Hartleben in Wien und will ein Beitrag sein zu den vielseitigen Bestrebungen, die gemacht werden, um den Geheimmittel-Schwindel zu unterdrücken: es trägt das Motto: „Gutta cavat lapidem, non vi sed semper cadendo“, um damit zugleich sein Erscheinen zu motiviren, denn nur durch stetig wiederholte Angriffe, fortdauernde Enthüllungen und Belehrungen könne dem Schwindel wirksam entgegen getreten werden. Wie wenig es leider in dieser Beziehung bis jetzt noch gelungen ist, Licht und Aufklärung zu schaffen, ist wieder recht deutlich aus dem vorliegenden ausserordentlich reichhaltigen Buche zu ersehen, denn ausser dem aus früher erschienenen ähnlichen Werken von Richter, Hahn, Wittstein etc. Bekannten finden wir wieder eine ganz erkleckliche Zahl Novitäten aus der Branche „Schwindel“. — Die Mittel werden in Gruppen zusammengestellt, die erste bringt die: Aeusserlichen Geheimmittel und darunter in 10 Abtheilungen die Haarerzeugungs- und Schönheitsmittel, Mittel gegen Gicht, Rheumatismus, Hautkrankheiten u. s. w. Die zweite Gruppe umfasst in ebenfalls 10 Abtheilungen die: Inneren Geheimmittel, als da sind Mittel gegen Brust- und Lungenleiden, gegen Epilepsie, Bleichsucht, Bandwurm, Syphilis. Die dritte Gruppe wird durch die: Veterinär-Geheimmittel gebildet und in der vierten Gruppe finden wir die: Geheimmittel-Reclamen durch Brochüren und Annoncen abgehandelt. Wer kennen lernen will, wie gross einerseits die Dummheit der Menschen ist und mit welcher Frechheit dieselbe von anderer Seite ausgebeutet wird, der mag einen Blick in diese letzte Abtheilung des vorliegenden Buches thun; er wird es gleich Anderen schier unbegreiflich finden, dass solche Schandthaten unter den Augen der Behörden passiren können. Unter den „Machern“ finden wir neben den allbekannten ärztlichen Attest-Ausstellern und dem nicht minder bekannten Schwindel-Chemiker Dr. Theobald Werner leider auch die Namen einiger Apotheker.

In einem letzten Kapitel weist der Verf. noch darauf hin, wie nöthig es ist, dass die Behörden sich endlich einmal ernsthaft mit der Frage des Geheimmittel-Schwindels beschäftigen und in welcher Weise dies am Erfolgreichsten zu bewerkstelligen sein würde; dass und warum diejenigen

Maassregeln, die seither von den Behörden ergriffen wurden, ihren Zweck ganz verfehlen, wissen die Apotheker am besten.

Den Schluss des im Uebrigen recht gut ausgestatteten Buches macht ein sorgfältig zusammengestelltes Sachregister.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Wärme. Nach dem Französischen des Prof. Cazin in Paris deutsch bearbeitet. Herausgegeben von Prof. Dr. Philipp Carl in München. 2. Auflage, mit 92 in den Text aufgenommenen Holzschnitten.

Himmel und Erde. Eine gemeinfassliche Beschreibung des Weltalls von Prof. Dr. Zech in Stuttgart. Mit 45 in den Text aufgenommenen Holzschnitten u. 5 Tafeln. 2. Aufl.

Die electrischen Naturkräfte. Der Magnetismus, die Electricität und der galvanische Strom mit ihren hauptsächlichsten Anwendungen gemeinfasslich dargestellt von Dr. Philipp Carl, Prof. in München. Mit 110 Holzschnitten. 2. Auflage.

Die drei oben genannten Bücher bilden den 3., 5. und 6. Band einer bei R. Oldenburg in München unter dem Namen „Die Naturkräfte" erscheinenden naturwissenschaftlichen Bibliothek. Die Verlagshandlung hat hervorragende wissenschaftliche Kräfte gewonnen und will nun mit deren Schriften dem Gebildeten die Resultate der Naturforschung in anregender Weise und verständlicher Sprache zur Kenntniss bringen.

Warum für Band III. „die Wärme" Hülfe aus Frankreich geholt wurde, ist wenn man den von demselben Verf. bearbeiteten Band VI. dagegen hält, nicht recht begreiflich, und dass es geschehen ist, ist sehr bedauerlich, weil dieser III. Band weit hinter den beiden anderen zurücksteht. Letztere repräsentiren gediegene wissenschaftliche Arbeiten, Band III. dagegen macht an vielen Stellen — man kann sich dessen nicht erwehren — den Eindruck eines, noch dazu schlecht übersetzten Romans von Jules Verne. — Das Werk ist in 10 Kapitel eingetheilt, das erste trägt die Ueberschrift: „Allgemeine Wärme-Erscheinungen" und schliesst mit einer Betrachtung über die — Feueranbeter. Aus § 2 desselben Kapitels erfahren wir, dass die Wärme aus der Bewegung der Atome entsteht, welche gewisse chemische Vorgänge begleitet; die Luft ist aus zwei Elementen zusammengesetzt, aus Stickstoff und Sauerstoff, und wenn wir unsere Oefen mit Kohlen heizen, so vereinigt sich der Sauerstoff mit der „Kohle" und geht mit derselben eine sogen. chemische Verbindung ein; „daraus entsteht kohlensaures Gas", welches in Gemeinschaft mit dem Stickgas durch die Kaminröhre entweicht. . . . Vom Thermometer heisst es: es hat die Eigenschaft, durch Volumveränderung „des Körpers, aus dem es besteht", anzugeben, ob in dem Raum, in welchem es sich befindet, eine Erwärmung oder Abkühlung stattfindet. . . . Das Leuchtgas ist eine Verbindung von C und H; wenn man dem Gasstrom ein brennendes Zündhölzchen nähert, so erhitzt man ihn und der C trennt sich vom H; dieser, der eine grosse Verwandtschaft mit dem O der Luft hat, verbindet sich mit ihm zu Wasserdampf; der C seinerseits verbindet sich mit dem O zu Kohlensäure; „die beiden Verbindungen erzeugen so viel Wärme, dass die Flamme daraus aufsprüht". . . . . Eine „genauere" Erklärung

des chemischen Vorganges beim Verbrennen der Schiessbaumwolle ist folgende: Dieselbe besteht aus Kohle (!), Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Wenn nun die Wärme „die Atome dieser vier Stoffe“ getrennt hat, so „fliegen sie in folgender Ordnung zusammen“: die Kohlen (!) und ein Theil des Sauerstoffs bilden kohlensaures Gas, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem übrigen Sauerstoff zu Wasserdampf und der Stickstoff bleibt frei.

Doch genug, das ganze Buch ist voll von solchen unwissenschaftlichen Ausdrucksweisen und Nachlässigkeiten und bei einer neuen Auflage einer recht sorgfältigen Ueberarbeitung dringend bedürftig.

Mit wahrem Vergnügen dagegen nimmt man Band V. und VI. zur Hand; hier ist es den Verfassern in ausgezeichneter Weise gelungen, das zu erfüllen, was der Prospectus verspricht, dass nämlich „die Naturkräfte“ eine belehrende, zu ernsterem Betrachten und tieferem Eingehen anregende Lectüre sein sollen. Band V. „Himmel und Erde“ bespricht im ersten Kapitel die Art der astronomischen Forschung überhaupt, das Fernrohr und das Spectroskop, im zweiten die Fixsternwelt, im dritten das Sonnensystem im Ganzen und im vierten die Planeten; das fünfte endlich handelt von der „Orientirung auf der Erde nach Raum und Zeit“ und bietet in seinen Unterabtheilungen: Zeitbestimmung, Bestimmung der geographischen Breite und Länge, Zeitrechnung und Kalender so viel des Hochinteressanten, wie kein anderes ähnliches Werk vom Umfang des „Himmel und Erde“. Zur Unterstützung der Darstellung dienen 45 recht gut ausgeführte Holzschnitte und 5 Himmels- und Mondkarten.

Ein nicht minder günstiges Urtheil verdient Band VI. „die electrischen Naturkräfte“. Das Thema von dem Magnetismus, der Electricität und dem galvanischen Strome ist ein ziemlich heikles, wenn die Behandlung desselben eine erschöpfende und dabei doch gemeinfassliche sein soll. Der Verf. hat diese Schwierigkeit sehr gut überwunden. Der Inhalt des Werkes besteht aus 1) der Magnetismus, 2) die electrischen Fundamentalerscheinungen, 3) der Blitz und der Blitzableiter, 4) der galvanische Strom, 5) die Telegraphie, 6) Inductionsströme und Inductionsapparat, 7) das electrische Licht, 8) der Electromagnetismus als Triebkraft, 9) die Galvanoplastik und 10) Electrische Zündungen. Man sieht, wie reichhaltig das Buch ist; dabei ist Alles mit Bezug auf die hauptsächlichsten Anwendungen im practischen Leben behandelt; das Verständniss wird unterstützt durch zahlreiche in den Text aufgenomme Holzstiche; zu tadeln bei denselben dürfte höchstens das sein, dass in vielen Figuren die Buchstaben und Zahlen, die sich auf die Beschreibung der Figuren beziehen, zu klein und zu wenig deutlich ausgefallen sind. Das Werkchen erscheint schon in 2. Auflage; dass alles Neue darin Aufnahme gefunden hat, geht beispielsweise daraus hervor, dass auch das Bell'sche Telephon ausführlich besprochen wird; dabei wird bemerkt, dass die zum Telephon gehörigen Hörapparate z. Z. noch an so vielen Unvollkommenheiten leiden, dass sie eigentlich nur als Horchapparate zu bezeichnen seien. — Band V. und VI. der „Naturkräfte“ sind bestens zu empfehlende Bücher, sie sind auch gut ausgestattet und jeder Band kostet nur 3 Mark.

Dresden. *G. Hofmann.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

10. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

II.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn.

In meiner Abhandlung, welche ich 1877 unter obigem Titel im Archiv f. Pharm. Band 7. Heft 6 und Band 8. Heft 1, 2, 3, 4 erscheinen liess, habe ich erwähnt, dass ich in ähnlicher Weise wie die meisten Harze, Gummiharze und Balsame untersucht und dort beschrieben, auch die Resina Laccae, das Sanguis draconis, die Xanthorrhoea-Harze, die Asa foetida, Myrrha und das Bdellium bearbeitet habe und dass die Resultate dieser Arbeit von mir in meiner Inauguralabhandlung,[1] sowie in der Pharm. Zeitschr. f. Russland[2] publicirt worden sind. Ich setze voraus, dass es den Lesern meiner ersten Mittheilung nicht unerwünscht sein wird, wenn ich dieselbe durch die Details der Erfahrungen vervollständige, welche ich mit den erwähnten Droguen erlangt habe. In dieser Voraussicht gebe ich unter Zustimmung der Redac-

1) Beiträge zur Chemie der Gummiharze, Harze und Balsame. Inaugural-Dissertation 1877.

2) Pharmac. Zeitschrift f. Russland. Band 16. pag. 1, 33, 65 und 97. (1877).

tion des Archives in Folgendem einen Auszug aus der erwähnten Dissertation, den ich durch mehrere Zusätze und Correcturen vervollständigt habe. Desgleichen bin ich im Stande zu den im vorigen Jahrg. dieses Archives mitgetheilten Resultaten meiner Bearbeitung des Copals auf Grundlage neuerer Analysen einen Nachtrag zu liefern. Endlich habe ich ein schon für meine Dissertation zusammengestelltes Résumé über das Verhalten aller von mir untersuchten Gummiharze, Harze und Balsame gegen Reagentien, sowie einen Gang der Untersuchung auf erstere einer Umarbeitung unterworfen, welche ich hier gleichfalls anschliesse.

a) Beiträge zur Chemie der Resinae Laccae und Xantorrhoeae, des Sanguis draconis, der Asa foetida, Myrrha und des Bdelliums.

Die Art der Untersuchung war dieselbe, wie bei den früher beschriebenen Experimenten; ich verweise in Betreff derselben auf Band 7. Heft 6. pag. 483 dieses Archives.

I. Resina Laccae.

Resina Laccae lag mir in folgenden 21 Proben vor:

1) Lacca in baculis aus der Sammlung des pharmaceut. Instituts; eine dunkle Sorte.
2) Lacca in baculis aus China mit der Bezeichnung „Zssy-Zko-Schun“ aus der Tatarinoff'schen Sammlung stammend; wie No. 1.
3) Lacca in baculis aus der Martiny'schen Sammlung; heller als die vorigen Proben.
4) Lacca in baculis aus einer alten Droguenhandlung in Heidelberg; wie No. 3.
5) Lacca in granis aus der Sammlung des pharmaceut. Instituts.
6) Lacca in massis aus der Martiny'schen Sammlung. Schwarzbraune, zusammengeflossene Harzmasse, welche aus vielen Stengelfragmenten und Harzkörnern besteht.
7) Lacca in massis aus derselben Sammlung. Geschmolzene, der vorigen Probe ähnliche Masse, aber ohne Stengelüberreste.

8) Lacca in massis, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Zusammengeflossene Blätter von brauner Farbe.

9) Lacca in massis aus der Martiny'schen Sammlung. Tafelförmige Stücke, ähnlich der unter No. 7 aufgeführten Sorte, Färbung etwas heller.

10) Lacca in massis mit der Bezeichnung „Blocklack" aus der Martiny'schen Sammlung. Rothbraune zusammengeflossene Blätter.

11) Lacca in massis 1866 durch den St. Petersburger Zoll gegangen. Wie die vorige Nummer.

12) Lacca in massis aus der Sammlung des pharmaceut. Instituts. Wie die Probe No. 10.

13) Lacca in massis aus Persien mit der Bezeichnung „Ansarut oder Sambur" von Prof. Goebel mitgebracht. Tafelförmiges Stück, aussen gelbbraun, innen schwarzbraun gefärbt. Siehe auch Goebel, Reise in die Steppen des südlichen Russlands. Dorpat 1838. Theil II. p. 327.

14) Lacca in tabulis aus der Martiny'schen Sammlung; gelbbraun gefärbte, matte Tafeln.

15) Lacca in tabulis aus der Sammlung des pharmac. Instituts; wie No. 14.

16) Lacca in tabulis aus der Martiny'schen Sammlung. Glänzende und heller gefärbte Tafeln als bei den vorigen Sorten.

17) Lacca in tabulis 1866 von Gehe mit der Bezeichnung „extrafein" bezogen. Dünne glänzende und hellgelbbraun gefärbte Blätter.

18) Lacca aus Südamerika von Kind in Lübeck an Martiny gelangt. Poröse leichte Stücke von violettbrauner Farbe.

19) Lacca in massis aus der Sammlung des pharmaceut. Instituts. Schwarzbraune, aus zusammengeflossenen Thränen gebildete Masse.

20) Lacca in massis war in der Sammlung des obigen Instituts als „Hedera" bezeichnet. Aehnlich der No. 6, nur grössere Stücke.

21) Eine von Martiny als „Gallen“ bezeichnete und im Handel als eine besondere Sorte von Lacca in granis angetroffene Sorte. Beschrieben ist diese Probe im II. Bande der Encyclopädie pag. 676.

Alkohol löste zum Theil auf. Kochender Alkohol nahm mehr auf als kalter, diese Lösung trübte sich aber beim Erkalten.

Bleiacetat gab mit der obigen Lösung einen mehr oder weniger intensiv rothviolett gefärbten Niederschlag. Beim Kochen setzte sich dieser Niederschlag zum Theil an die Wandungen des Glases ab, während ein anderer Theil sich löste und beim Erkalten sich ausschied.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung grünlich-schwarz bis schwarz.

Ammoniakflüssigkeit gab eine klare violett gefärbte Mischung.

Aether und Chloroform färbten sich in Berührung mit dem Harze mehr oder weniger gelb.

Der Aetherauszug mit Alkohol versetzt, blieb klar.

Bromlösung, dem Chloroformauszuge zugesetzt, bewirkte eine Ausscheidung von gelbbraunen Flocken. Salzsäure-Alkohol färbte sich mehr oder weniger gelbroth.

Conc. engl. Schwefelsäure löste das Harz mit rother in gelbbraun übergehender Farbe. Dieser Lösung Alkohol zugesetzt, gab eine braune, mehr oder weniger trübe Mischung. Wasser schied aus der Schwefelsäurelösung Harz in braunen Flocken aus.

Natroncarbonatlösung färbte sich beim Schütteln mit dem gepulverten Harze von No. 1—13, 18—21 mehr oder weniger dunkelviolett, die Proben No. 14—17 färbten damit nicht. Kochte man das Harz mit der Sodalösung, so wurde der Auszug von allen angeführten Proben violett gefärbt. Die Violettfärbung der Auszüge (sowohl der bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim Kochen erhaltenen) wird beim Uebersättigen durch Essigsäure in mehr oder weniger intensives Gelb umgewandelt, wobei geringe Trübung stattfindet.

Chlorkalklösung färbte das Harz nicht.

Stickstoff konnte überall, wenn auch bei einigen nur in Spuren, nachgewiesen werden.

Schwefel-, Zimmtsäure- und Umbelliferonreactionen ergaben negative Resultate.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos und änderten die violette Farbe der damit gemengten Jodlösung nicht. Beim Verdunsten der Petroleumätherauszüge hinterblieben farblose, weiche Rückstände, welche wie Lacca in baculis einen eigenthümlichen Geruch besassen.

Chloralreagens, Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gaben mit den Rückständen keine in die Augen springende Veränderung.

Die von Petroleumäther gelösten Mengen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung der untersuchten Proben.	17° C.	120° C.
1.	Lacca in baculis aus d. Sammlung d. Instituts	14,01	5,32
2.	- - - - China	13,23	6,31
3.	- - - von Martiny	14,25	4,84
8.	- - massis - -	3,37	1,27
10.	- - - - -	3,60	2,07
11.	- - - aus St. Petersburg	2,80	1,90
12.	- - - - d. Sammlung d. Instit. .	3,00	1,86
14.	- - tabulis von Martiny	1,22	0,40
15.	- - - a. d. Sammlung d. Instit. .	1,30	0,70
16.	- - - v. Martiny	1,80	1,30
17.	- - - von Gehe	1,20	0,80

Die nach dem Erhitzen auf 120° C. hinterbliebenen Rückstände waren farblos und ebenfalls weich, löslich in Aether, unlöslich in Alkohol. Sie waren geruchlos.

Anhang.

Resina Laccae von Sonora lag mir in 2 Proben vor:

1) Lacca von Sonora von Prof. Henkel der Sammlung des pharmaceut. Instituts übersandt. Siehe Buchners Neues Repertorium. Band XVII. 1868. pag. 492.

2) Lacca von Sonora von Schaffner an Martiny gesandt. Der vorigen Probe vollkommen gleich.

Alkohol und Aether-Alkohol lösten nur zum geringen Theil mit goldgelber Farbe.

Bleiacetat gab mit dieser Lösung einen gelblich weissen Niederschlag, der sich beim Kochen wie der vom gewöhnlichen Gummilack verhielt.

Eisenchlorid fällte aus dem alkoholischen Auszuge gelbbraun gefärbte Flocken, welche sich weder beim Kochen noch in Aether lösten.

Ammoniakflüssigkeit mischte sich mit der alkoholischen Lösung zu einer klaren, roth gefärbten Flüssigkeit.

Aether löste mehr als Alkohol und wurde die ätherische Lösung durch Alkoholzusatz trübe.

Chloroform löste ebenso wie Aether und wurde diese Lösung durch Bromlösung gelbroth gefärbt, ohne dass dabei eine Trübung zu bemerken war.

Salzsäure-Alkohol und conc. engl. Schwefelsäure verhielten sich hier ebenso, wie bei Resina Laccae angegeben.

Natroncarbonatlösung färbte sich bei gewöhnlicher Temperatur carminroth, beim Kochen violett.

Essigsäure verhielt sich ähnlich wie beim Gummilack.

Chlorkalklösung gab auch hier negative Resultate.

Stickstoff liess sich nachweisen.

Schwefel, Zimmtsäure und Umbelliferon konnten auch hier nicht nachgewiesen werden.

Auch hier war der Petroleumätherauszug farblos und verhielt sich zur Jodlösung wie bei Resina Laccae.

Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges zeigte dieselbe Beschaffenheit wie bei Resina Laccae angegeben.

Chloralreagens färbte auch hier nicht; wohl aber gaben Schwefelsäure und Fröhde's Reagens eine citronengelbe Färbung.

Folgende Mengen nahm Petroleumäther aus dem Sonoralack auf.

No.	Bezeichnung der untersuchten Proben.	17° C.	120° C.
1.	Lacca von Sonora von Henkel	14,58	9,78
2.	- - - - Schaffner	15,69	9,91

Die nach dem Erhitzen auf 120° C. hinterbliebenen Rückstände zeigten dasselbe Verhalten wie die früheren.

Wie die Versuche mit der Natroncarbonatlösung zeigen,[1] kann diese zur Erkennung des Gummilacks und zur Unterscheidung desselben von Allen von mir behandelten Harzen und Gummiharzen dienen. Keines derselben färbt sich mit der Sodalösung violett oder carminroth. Auch zur Unterscheidung des Sonoralacks vom gewöhnlichen Gummilack lässt sich die obengenannte Lösung benutzen. Ein besseres Mittel zur Erkennung des Sonoralacks ist im Verhalten des alkoholischen Auszuges zur Bleizuckerlösung geboten. Diesem Verhalten kann noch zugezogen werden das Verhalten des Eisenchlorides, des Aetherauszuges zu Alkohol und endlich des Verdunstungsrückstandes des Petroleumätherauszuges zur Schwefelsäure.

Das Verhalten des Petroleumäthers kann ausser zu einer Werthbestimmung des Gummilackes auch zum Nachweis von Verfälschungen dienen. Denn bei einem Stocklack und dem Sonoralack darf Petroleumäther nicht über 15 %, bei einem Massenlack nicht mehr als 4 % und endlich beim Schellack nicht mehr als 3 % vom Gesammtgewichte der Drogue aufnehmen.[2] Der erhaltene Verdunstungsrückstand muss farblos, auch nach dem Erhitzen weich sein und darf mit Ausnahme des Sonoralacks, sich nicht beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure färben. Die Petroleumätherauszüge müssen

1) Schapringer gründet auf das Vorkommen der Farbstoffe im Schellack eine Nachweisung des letzteren in Lacken, Politur etc. Hager, Untersuchungen. Leipzig 1874. Band II. pag. 577.

2) Schon Dietlen gründet auf das Verhalten des Petroleumäthers zum Schellack die Nachweisung einer Verfälschung mit Colophonium. Dinglers polytechn. Journal etc. Apotheker-Zeitung 1876. No. 36. p. 141.

farblos sein und dürfen die Farbe der Jodlösung nicht verändern, oder diese trüben. Eine Veränderung oder Trübung würde auf in Petroleumäther leicht lösliche und Jodlösung verändernde Harze, wie z. B. Colophonium, womit, wie angegeben wird, Schellack verfälscht werden soll, deuten. Bei Gegenwart von Colophonium würde auch der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges von Chloralreagens und Schwefelsäure gefärbt werden.

II. Resina Sanguinis Draconis.

Von **Resina Sanguinis Draconis** habe ich folgende Sorten untersucht.

1) Sanguis draconis in massis aus der Sammlung des pharmaceutischen Instituts. Gewöhnlich im Handel erscheinende Sorte von rothbrauner Farbe, ziemlich leicht, sehr stark verunreinigt durch Ueberreste von Früchten etc.

2) Sanguis draconis in massis aus der Martiny'schen Sammlung. Eine sehr gute Sorte, welche in der Encyclopädie, Band II. pag. 695 beschrieben ist.

3) Sanguis draconis in massis, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Der vorigen Probe No. 2 vollkommen gleich, nur grössere Stücke.

4) Sanguis draconis in massis fusc., von Martiny als eine ganz alte Sorte bezeichnet. Ein schweres viereckiges Stück, von dunkelrothbrauner Farbe. Mit dem blossen Auge kann man keine Ueberreste von Früchten, wie bei der vorigen Sorte wahrnehmen. Beim Verbrennen hinterbleibt eine grosse Menge Asche, welche fast ganz aus Eisenoxyd besteht.

5) Sanguis draconis in massis in der Martiny-Sammlung als das Harz von Dracaena Draco bezeichnet. Würfelähnliches, stark glänzendes Stück, von pechartigem Aussehen, mit einem zinnoberrothen Pulver bestäubt. Das Harz ist sehr rein, es können keine mit dem blossen Auge sichtbaren Beimengungen erkannt werden.

6) Sanguis draconis in granis aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben auf pag. 694 des II. Bandes der Encyclopädie.

7) Sanguis draconis in granis von Gehe bezogen und als extrafein bezeichnet. Wie No. 6.

8) Sanguis draconis in granis aus der Martiny'schen Sammlung; wie die Probe No. 6.

9) Sanguis draconis in granis, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung; wie No. 6.

10) Sanguis draconis in granis aus der kaukasischen Abtheilung der polytechnischen Ausstellung in Moskau mit der Bezeichnung „Kardaschhan". Eine sehr reine und mit wenigen Fruchtüberresten versehene Sorte. Besteht aus kleinen zum Theil eckigen Stücken.

11) Sanguis draconis in lacrymis aus der Martiny'schen Sammlung. Den vorigen Sorten gleich, aber aus lauter tropfenförmigen Stücken bestehend.

12) Sanguis draconis in granis aus China unter dem Namen „Ijus Isee" aus der Tartarinoff'schen Sammlung. Rostfarbige Stückchen, matt und mit Ueberresten von Früchten vermengt. Siehe auch Tatarinoff pag. 47.

13) Sanguis draconis in globulis aus Ostindien unter dem Namen „Marha" und mit der Bezeichnung „altes Vorkommen, jetzt Seltenheit" von Kind aus Lübeck an Martiny gesandt. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 694.

14) Sanguis draconis in globulis von Schaffner aus Mexico an Martiny gesandt. Aehnlich der No. 13, nur etwas grössere Kugeln.

15) Sanguis draconis in baculis von Gehe für die Sammlung des pharmaceut. Instituts bezogen. Circa 18 Centimeter lange Stangen, die in Blätter gehüllt und mit Bastfasern dreitheilig umwickelt sind. Das Harz ist auf dem Bruche dunkelrothbraun und giebt beim Verreiben ein zinnoberfarbiges Pulver.

16) Sanguis draconis in baculis aus einer älteren Apotheke St. Petersburgs. Circa 40 Centim. lange, in Palmblätter gehüllte und mit Rotang kreisförmig umwickelte Stangen. Harz dunkler als bei der vorigen Probe.

17) Sanguis draconis in baculis von Ludwig aus St. Petersburg an Martiny gesandt. Ebenfalls circa 40 Centim. lange Stangen, welche auch in Palmblätter gehüllt, aber mit Bastfasern umwickelt sind; die Stangen etwas dicker als bei den vorhergehenden Nummern. Farbe des Harzes ebenfalls dunkler, als bei No. 15.

18) Sanguis draconis in massis spur. aus der Martiny'schen Sammlung. Feste dichte Masse, welche das Aussehen von feinkörnigem rothen Porphyr oder Granatgranit besitzt.

Alkohol löste die angeführten Drachenblutproben bis auf einen Rückstand, welcher aus Ueberresten von Früchten etc. bestand und dessen Menge, je nach der Reinheit, mehr oder weniger gross war. Am geringsten war derselbe bei den Sorten in granis und in baculis, am grössten bei den in massis (mit Ausnahme von No. 5, bei welcher derselbe noch weniger betrug als bei den Sorten in granis). Die Farbe der alkoholischen Lösung war bei No. 5—11 roth, derselben gesellte sich bei No. 1—4, 12—18 ein gelber Ton bei. Versetzte man diese alkoholische Lösung mit Bleiacetat, so blieb dieselbe bei No. 1—4, 12—17 klar, bei den Proben No. 5—11 entstand eine Trübung, welche beim Kochen nicht verschwand; filtrirte man den Niederschlag ab, so besass er eine violette Farbe. Das falsche Drachenblut No. 18 gab durch Bleiacetat einen missfarbig violett gefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen zum Theil löste.

Eisenchlorid änderte die Farbe der alkoholischen Lösung in Gelbbraun; bei No. 18 in Braun.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Ammoniakflüssigkeit entstand bei den Proben No. 1—4, 12

bis 17 eine trübe, bei No. 5—11 und 18 eine klare und blutroth gefärbte Mischung.

Aether und Aether-Alkohol verhielten sich wie Alkohol. Die ätherische Lösung gab mit Alkohol eine klare Mischung.

Chloroform löste die Sorten No. 1—4, 12—17 mit rother Farbe, aus dem verfälschten Drachenblut No. 18 wurde ein gelblich gefärbter Körper ausgezogen und zeigte seine hell gelbe Lösung keine Fluorescenz. Die Sorten No. 5—11 gaben weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen an Chloroform etwas Färbendes ab.

Versetzte man die erhaltenen Chloroformlösungen oder Auszüge des Drachenblutes mit Bromlösung, so konnte nur eine Veränderung der rothgefärbten Lösungen (No. 1 bis 4, 12—17) in Gelb beobachtet werden.

Salzsäure-Alkohol löste Drachenblut mit gelbbrauner Farbe.

Conc. engl. Schwefelsäure löste ebenfalls mit gelbbrauner Farbe, mit Ausnahme von No. 18, welche eine rothbraun gefärbte Mischung gab. Alkohol, diesen Lösungen zugesetzt, gab eine gelbbraune, fast klare Mischung. Versetzte man die Schwefelsäurelösung des Drachenblutes mit Wasser, so wurde bei No. 1—4, 12—17 das Harz zum Theil in gelbbraunen, bei No. 18 in braun gefärbten Flocken ausgeschieden, während das Filtrat eine schöne gelbe Farbe, bei No. 18 eine schwach gelbbraune besass. Aus den Lösungen der Proben No. 5—11 wurde durch Wasser das Harz in braungefärbten Flocken gefällt und war die Flüssigkeit vollkommen entfärbt.

Natroncarbonatlösung mit dem gepulverten Drachenblut geschüttelt, färbte sich bei No. 5—11 schön gelb, bei No. 18 gelblich. Die Proben No. 1—4 und 12—17 färbten die Sodalösung nur schwach bräunlich. Beim Uebersättigen der obenangeführten Auszüge mit Essigsäure konnte man überall geringe Trübungen (bei No. 18 Flocken) wahrnehmen.

Kochte man das Harz mit der Natroncarbonatlösung, so wurden die Proben No. 5 — 11 und 18 zum grössten Theil mit blutrother Farbe gelöst, beim Erkalten wurde ein Theil ausgeschieden. Die Sorten No. 1 — 4 und 12 — 17 färbten hierbei die Sodalösung nur intensiv gelb.

Beim Versetzen dieser Auszüge mit Essigsäure im Ueberschuss wurde bei No. 5 — 11 und 18 das Harz in Flocken ausgeschieden, bei No. 1 — 4 und 12 — 17 entstand aber nur eine Trübung.

Chlorkalklösung gab negative Resultate.

Zimmtsäure konnte überall deutlich nachgewiesen werden.

Die Prüfung auf Umbelliferon gab negative Resultate.

Schwefel und Stickstoff konnten nur bei No. 1, 14 und 18 nachgewiesen werden.

Die Petroleumätherauszüge waren nur bei No. 1, 15 und 18 schwach gelblich gefärbt. Wurde Jodlösung diesen Auszügen zugefügt, so konnte nur beim falschen Drachenblut No. 18 eine Aenderung der violetten Farbe in Braun und Abscheidung von Flocken beobachtet werden. Die Verdunstungsrückstände des Petroleumätherauszuges waren mit Ausnahme von No. 1, 15 und 18, welcher gelblich war, farblos.

Chloralreagens färbte den Rückstand von No. 18 rothviolett, welche Färbung am Rande in Blau überging, die Uebrigen schwach rosa.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten den Rückstand von No. 18 gelbbraun, die Uebrigen hell citronengelb.

Die quantitativen Versuche mit Petroleumäther ergaben Resultate, wie solche in umstehender Tabelle zusammengestellt sind.

Nach dem Erwärmen auf 120° C. waren die Rückstände fest, röthlich gefärbt, lösten sich in Alkohol und Aether.

Die vorliegenden Drachenblutproben lassen sich nach dem Verhalten zu Chloroform in 2 Gruppen eintheilen, wie

No.	Bezeichnung der untersuchten Proben.	17° C.	120° C.
1.	Sanguis draconis in massis	5,68	4,53
2.	- - - -	2,85	0,95
3.	- - - -	2,05	0,75
5.	- - - -	1,95	0,97
7.	- - - granis	0,82	0,52
12.	- - - -	1,75	0,75
13.	- - - globul.	3,30	3,00
15.	- - - baculis	5,91	4,80
16.	- - - -	7,11	6,50
18.	- - spur.	29,35	27,30

das auch im Hinblick auf die Abstammung von zwei verschiedenen Mutterpflanzen erwartet werden musste. Wir unterscheiden solche, welche von Chloroform gelöst werden und solche, bei denen dieses nicht der Fall ist. Ausser diesem Verhalten gegen Chloroform kann dasjenige der Schwefelsäurelösung zu Wasser und das der alkoholischen Lösung zu essigsaurem Bleioxyd und zur Ammoniakflüssigkeit zur Unterscheidung der beiden Sorten benutzt werden. Da nach Guibourt[1] die alkoholische Lösung des von Pterocarpus Draco abstammenden Harzes durch Ammoniak nicht gefällt wird, so sind eben die Sorten No. 5—11 als davon stammend anzusehen. Ausser dieser ebenangeführten Eigenschaft des Harzes von Pterocarpus Draco, von Ammoniak nicht gefällt zu werden, ist noch als ein ausgezeichnetes Charakteristicum die Unlöslichkeit in Chloroform zu erwähnen. Auch das Verhalten der Schwefelsäurelösung zu Wasser kann als Unterscheidungsmerkmal benutzt werden.

Die als falsches Drachenblut bezeichnete Probe No. 18 ist nach den erhaltenen Reactionen als ein Gemenge von Colophonium oder ähnlichen Harzen mit wenig Drachenblut und anorganischen Stoffen anzusehen, und zwar ist dazu ein von Pterocarpus Draco stammendes Drachenblut benutzt worden. Als ein Gemenge von Colophonium und Santel-

1) Guibourt. Histoire des Drogues 3 edit. Vol. II. pag. 139.

holz,[1] wie Martiny meint, kann ich es nicht betrachten, da dann der Chloroformauszug intensiv gelb gefärbt und grün fluorescirend hätte sein müssen.

Der Petroleumätherauszug eines guten Drachenblutes muss farblos sein und darf die Farbe der Jodlösung nicht verändern, noch Flocken ausscheiden. Die von Petroleumäther aufgenommene Menge darf bei einem Drachenblut in Körnern 0,9 — 1,0 % bei einem in massis, Stangen oder Kugeln 2 — 7 % vom Gesammtgewichte der Drogue nicht übersteigen.

III. Resina Xanthorrhoeae.

Resina Xanthorrhoeae lag mir in folgenden 8 Proben vor:

1) Resina lut. novae Belgiae aus der Sammlung des pharmaceut. Institutes; gewöhnliche im Handel erscheinende Sorte.

2) Resina Xanthorrhoeae hastil. I, aus der Martiny'schen Sammlung. Plattenförmige Stücke, deren eine Seite mit warzenförmigen Vertiefungen versehen.

---

1) Versuche, die ich mit 2 Proben rothem Santelholz, einer Probe Fernambukholz und einer Probe Chica, welche aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes stammten, anstellte, gaben folgende Reactionen:

	Lignum Santalinum.	Lign. Fernambuc.	Chica v. Bignonia Chica.
Alkoholauszug . .	roth	gelb	orangegelb
Eisenchlorid . .	violett	olivenbraun	braunviolett
Bleiacetat . . .	violetter Niederschlag (Filtrat farblos)	violette Flocken (Filtrat hellrothviolett)	violetter Niederschlag (Filtrat ziegelroth)
Ammoniakflüssigkeit	violette, klare Mischung	klare, himbeerrothe Mischung	klare, himbeerrothe Mischung
Chloroformauszug	goldgelb, fluorescirend	farblos	gelb, nicht fluorescirend
Bromlösung . . .	roth	keine Veränderung	keine Veränderung
Sodalösung . . .	violett	himbeerroth	violett.

Auf dem Bruche bemerkt man deutlich den Uebergang der Zellen in Harz.

3) Resina Xanthorrhoeae hastil. II, von Pereira an Martiny gesandt. Wie No. 1.

4) Resina Xanthorrhoeae arboreae, ebenfalls von Pereira an Martiny gesandt. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 715.

5) Resina Xanthorrhoeae von Müller in Melbourne. Dieselbe war 1875 vom St. Petersburger bot. Garten dem pharmaceutischen Institut überlassen. Eine leicht bröckelnde, granulirte Harzmasse von dunkelbraunrother Farbe, in welcher dünne Bastlamellen wahrzunehmen sind. Pulver und Geruch wie bei No. 4.

6) Resina Xanthorrhoeae quadrangularis, von Müller in Melbourne gleichfalls 1875, wie No. 5, aus St. Petersburg hierher gelangt. Bohnenartige Stücke, welche auf dem Bruche glasartig glänzen. Aussenseite matt und glatt. Pulver ziegelroth, Geruch storaxartig.

7) Resina Xanthorrhoeae rubr. War in der Sammlung des pharmaceut. Institutes als „Sanguis draconis" bezeichnet. Wie die vorige No. 6, nur grössere Stücke.

8) Resina Xanthorrhoeae rubr. War ebenfalls in der obigen Sammlung als Drachenblut bezeichnet. Besitzt ein der No. 2 ähnliches Aussehen, nur ist die Farbe granatroth. Auch hier waren Uebergänge von Zellen in Harz wahrzunehmen. Pulver und Geruch wie bei No. 6.

Diese eben angeführten Xanthorrhoeaharze wurden von Alkohol leicht und bis auf die vorhandenen Pflanzenreste gelöst; No. 1—3 gaben eine gelb gefärbte, No. 4—8 eine roth gefärbte Lösung.

Bleiacetat gab mit dieser Lösung bei den gelben Xanthorrhoeaharzen No. 1—3 einen gelben Niederschlag, mit der rothen No. 4 und 5 eine Trübung. Die Proben Nr. 6 bis 8 gaben keine Reaction. Die mit den Proben No. 1—5

erhaltenen Niederschläge und Trübungen verschwanden nicht beim Erwärmen bis zum Kochen.

Eisenchlorid färbte die Lösungen aller angeführter Xanthorrhoeaharze dunkelbraunschwarz.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine vollkommen klare Mischung.

Aether löste nur zum Theil und zwar die gelben No. 1—3 mit gelber, die rothen Sorten No. 4 und 5 mit gelbbrauner und endlich die Proben No. 6—8 mit intensiv rother Farbe.

Aether-Alkohol verhielt sich wie Alkohol.

Chloroform färbte sich bei gewöhnlicher Temperatur mit den Proben No. 1—3 und 6—8 nicht, beim Kochen aber nur schwach gelb. Die rothen Sorten No. 4 und 5 wurden schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grossen Theil mit schön rother Farbe gelöst, das Ungelöste wurde auch beim Kochen mit Chloroform nicht aufgenommen.

Bromlösung gab mit dem Chloroformauszuge der Sorten No. 1—3 und 6—8 keine bemerkbare Veränderung, die Lösungen der Sorten No. 4 und 5 wurden hierbei getrübt und ihre rothe Farbe in Gelbroth geändert; die Färbung ging nach einiger Zeit (circa $^1/_2$ Stunde) durch Carminroth in Violett über.

Salzsäure-Alkohol gab mit No. 1—3 eine gelbe, in Gelbraun übergehende, mit No. 6—8 eine blutrothe, mit No. 4 und 5 eine carminroth gefärbte Lösung.

Conc. engl. Schwefelsäure löste alle Xanthorrhoeaharze mit gelbbrauner Farbe und es gab diese Lösung beim Versetzen mit Alkohol bei den gelben Sorten No. 1—3 eine zuerst grüne, sich rasch in Olivengrün ändernde klare Mischung. Die rothen Sorten No. 4—8 gaben hierbei eine kirschrothe, ebenfalls klare Mischung. Beim Versetzen der Schwefelsäurelösung mit Wasser wurde bei No. 1—3 das Harz in bräunlich violett, bei No. 4—8 in missfarbig rothviolett gefärbten Flocken ausgeschieden.

Natroncarbonatlösung färbte sich bei gewöhnlicher Temperatur mit den Proben No. 1—5 schön gelb, mit

No. 6—8 gelbroth und wurden diese Auszüge beim Uebersättigen mit Essigsäure trübe. Kochende Sodalösung löste zum grössten Theil, wobei das nicht gelöste Harz schmolz.

Chlorkalklösung gab auch hier negative Resultate.

Zimmtsäure konnte nur bei den rothen Sorten No. 4 bis 8 nachgewiesen werden.

Die Prüfung auf Stickstoff, Schwefel und Umbelliferon gab überall negative Resultate.

Die Petroleumätherauszüge von No. 1—3 und 6—8 waren vollkommen farblos, die von No. 4 und 5 hellgelb gefärbt.

Jodlösung wurde von No. 1—3 und 6—8 nicht verändert; bei No. 4 und 5 ging die violette Farbe allmählig in Roth über.

Die Verdunstungsrückstände der Petroleumätherauszüge waren schwach gelblich gefärbt und liessen bei No. 1—3 und 6—8 einen storaxartigen, bei No. 4 und 5 einen rosenartigen Geruch wahrnehmen.

Chloralreagens verhielt sich negativ.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten gelblich oder citronengelb.

Die Menge derselben betrug:

No.	Bezeichnung der Sorten.	17° C.	120° C.
1.	Resina lut. novae Belgiae	0,91	0,27
2.	- Xanthorrh. hastil.	0,61	0,21
3.	- - -	0,52	0,27
4.	- - arbor.	4,68	2,25
5.	- - v. Müller	3,67	2,95
6.	- - quadrang.	0,83	0,49
7.	- - rubr.	0,85	0,45

Nach dem Erhitzen auf 120° C. waren die Rückstände gelblich oder braun, geruchlos und lösten sich in Alkohol und Aether.

Wie die angeführten Reactionen beweisen, lassen sich die gelben und rothen Xanthorrhoeaharze, ausser durch die

Farbe der alkoholischen Lösung, auch durch das Verhalten der Lösung in Schwefelsäure zu Alkohol und dem Gehalt der rothen Xanthorrhoeaharze an Zimmtsäure unterscheiden. Die letztgenannten Xanthorrhoeaharze lassen sich wiederum, je nach ihrer Abstammung, in solche, die von Chloroform zum Theil mit rother Farbe gelöst werden und in solche, mit denen Chloroform sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht färbt, eintheilen.

Diesem Verhalten zu Chloroform schliesst sich noch dasjenige der Chloroformlösung des Harzes gegen Brom, der alkoholischen Lösung zu essigsaurem Bleioxyd und endlich die Farbe der Lösung des Harzes in Aether an. Da die Sorte No. 5 des rothen Xanthorrhoeaharzes sich vollkommen gleich dem von Pereira als von Xanthorrhoea arborea abstammenden Harze No. 4 verhält, so bin ich geneigt, gestützt auf das vollkommen gleiche physikalische wie auch chemische Verhalten, auch die Probe No. 5 als von Xanthorrhoea arborea abstammend anzunehmen. Ebenso möchte ich von den in der Sammlung des Instituts mit Sanguis draconis bezeichneten beiden Proben No. 7 und 8, welche sich ebenfalls dem, authentisch von Xanthorrhoea quadrangularis abstammenden Harze No. 6 vollkommen gleich verhalten, behaupten, dass sie dieser letzteren Pflanze entnommen wurden.

In letzterer Zeit habe ich eine, aus der Martiny'schen Sammlung stammende Probe des Harzes von Xanthorrhoea australis untersucht. Diese Probe besass nicht allein ein vollkommen gleiches Aussehen wie die oben angeführten Proben No. 4 und 5 von Xanthorrhoea arborea, sondern verhielt sich auch gegen Reagentien genau ebenso wie obige Probe. Ich stehe nicht an, auch diese Probe mit den obengenannten für identisch zu erklären. Ob Xanthorrhoea arborea oder — australis die Mutterpflanze ist, kann erst dann entschieden werden, wenn authentische Proben vorliegen.

IV. Gummi-resina Asa foetida.

Gummi-resina Asa foetida konnte ich in folgenden 12 Proben prüfen:

1) Asa foetida in granis, von Gehe für die Sammlung des pharmaceut. Institutes bezogen. Gewöhnliche Handelssorte, welche am Lichte roth wird.
2) Asa foetida in massis opt. I, ebenfalls von Gehe. Wird auch am Lichte roth und enthält Stengelreste beigemengt.
3) Asa foetida, mit der Bezeichnung „Dr. Stocks, Bombay 1854“ von Hanbury der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschenkt. Ist eine Sorte in Körnern und mit No. 1 übereinstimmend.
4) Asa foetida in massis aus der Sammlung des pharmaceut. Institutes. Enthält ebenfalls Stengelüberreste beigemengt und wird am Lichte roth.
5) Asa foetida aus der Sammlung von Lens, durch Hanbury erhalten. Ist eine durch Alter sehr dunkel gefärbte Sorte. Einzelne Stücke sind im Innern heller und werden diese Stellen am Lichte roth.
6) Asa foetida, mit der Bemerkung „am Lichte nicht roth werdend“ von Dr. Henkel der Sammlung des pharmaceutisch. Institutes geschenkt. Tropfenförmige Stücke von honiggelber Farbe, auf dem Bruche wachsglänzend und nach längerer Zeit deutlich roth werdend.
7) Asa foetida petraea I, aus der Martiny'schen Sammlung. Enthält grosse Gypsstücke beigemengt und werden die frischen Bruchstellen am Lichte roth.
8) Asa foetida petraea II, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Wie die vorige Probe, nur etwas dunkler gefärbt.
9) Asa foetida ordinair, von Gehe für die Sammlung des pharmaceut. Institutes bezogen. Enthält Stengelüberreste beigemengt, wird ebenfalls am Lichte roth.
10) Asa foetida von Bombay,[1] von Prof. Henkel der Sammlung des pharmaceutischen Institutes geschenkt.

---

1) Nach Dymock stammen diese Sorten von Ferula alliacea de Boissier ab und werden in Khorassan und Kermen gewonnen. Archiv der Pharmacie 1876. Band 208. pag. 476.

Beschrieben in Henkel's Lehrbuch der Pharmacognosie, pag. 432. Bei dieser Sorte findet am Lichte keine Farbenänderung statt. Es enthält dieselbe Wurzelschnitte beigemengt.

11) Asa foetida, mit der Bezeichnung „Hing“ von Prof. Dymock an Hanbury gesandt und vom Letztern der Sammlung des pharmac. Institutes geschenkt. Der vorigen Probe vollkommen gleich. Siehe auch Hanbury und Flückiger, Pharmacographia pag. 284.

12) Soft Asa foetida, mit der Bezeichnung „Kandahar“ ebenfalls von Dymock an Hanbury gesandt. Siehe Pharmacographia 284.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Tinctur obengenannter Asafoetidaproben der No. 1 — 9 einen gelblich weissen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste; No. 10 — 12 blieben klar.

Eisenchlorid änderte die Farbe der alkoholischen Auszüge der No. 1 — 4, 6 und 9 in Grün, der No. 5, 7 und 8 in Braun, dagegen konnte bei No. 10 — 12 keine Veränderung wahrgenommen werden.

Ammoniakflüssigkeit gab eine trübe Mischung, wobei zugleich bei No. 1 — 9 eine intensive Gelbfärbung derselben eintrat, während bei No. 10 — 12 solche ausblieb.

Der ätherische Auszug der Asa foetida mit Alkohol versetzt, gab eine klare Mischung.

Bromlösung änderte die gelbbraune Farbe des Chloroformauszuges bei No. 1 — 9 allmählig in Grün, bei No. 10 bis 12 erfolgte keine Farbenänderung.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit der Asa foetida No. 1 — 9 anfangs schwach grünlich, in missfarbig violett übergehend, die Proben No. 10 — 12 färbten nur schwach bräunlich.

Conc. engl. Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe und besass diese Lösung bei den Sorten No. 1 — 9 eine intensive blaue Fluorescenz, bei No. 10 — 12 war keine Fluorescenz wahrzunehmen. Alkohol zugesetzt, gab bei der gewöhnlichen Asa foetida No. 1 — 9 eine klare rothbraune,

in Rothviolett übergehende, bei No. 10—12 eine gelbbraune, sich nicht weiter ändernde Mischung. Wasser fällte Harz aus der Schwefelsäurelösung in braun gefärbten Flocken.

Natroncarbonatlösung färbte sich mit Asa foetida No. 1—6 und 9 citronengelb, mit No. 10—12 hellbraun, dagegen mit No. 7 und 8 nicht; beim Kochen obengenannter Mischungen wurden die Färbungen intensiver, bei No. 7 und 8 gelblich. Beim Uebersättigen mit Essigsäure blieben sowohl die bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen erhaltenen Auszüge klar.

Chlorkalklösung gab mit der Asa foetida keine Reaction.

Unter den Producten der trocknen Destillation der Sorten No. 1—9 ergab die Prüfung auf Umbelliferon intensive Reactionen, bei No. 10—12 konnte solches nicht nachgewiesen werden.

Schwefel liess sich bei allen Proben in grosser Menge, Stickstoff dagegen nur in sehr geringer Menge nachweisen.

Beim Uebergiessen kleiner Mengen der Asa foetida No. 1—5 und 9 mit Salpetersäure von 1,179 spec. Gew. färbten sich einzelne Stellen der Gummiharze malachitgrün, dagegen lieferten die No. 7, 8, 10—12 keine Färbung.

Petroleumäther färbte sich nur mit der Probe No. 12 gelblich, mit den übrigen nicht; Jodlösung wurde durch diese Auszüge entfärbt unter Abscheidung von braunen Flocken.

Die nach dem Verdunsten des Petroleumäthers hinterbliebenen Rückstände verhielten sich zu Reagentien folgendermaassen:

Chloralreagens färbte dieselben bei No. 1—5 und 7—9 schwach grünlich, allmählig in Braun übergehend, bei No. 6 missfarbig violett mit grünen Streifen, welche Färbung allmählig in Kastanienbraun überging, bei No. 10—12 allmählig schwach bräunlich wurde.

Schwefelsäure und Fröhde's Reagens färbten überall gelbbraun.

Die erhaltenen Mengen der Rückstände sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung der untersuchten Proben.	17° C.	120° C.
1.	Asa foetida in granis	8,25	3,27
2.	- - - -	5,33	2,12
3.	- - - -	1,85	1,02
4.	- - - massis	10,88	3,44
5.	- - - -	1,50	1,01
6.	- - - granis	7,40	1,73
7.	- - petraea I.	2,00	1,01
8.	- - - II.	3,20	2,21
9.	- - ordinair	5,10	3,20
10.	- - von Bombay	11,44	4,65
11.	- - von Hanbury	13,45	3,44
12.	Soft Asa foetida	42,22	6,70

Nach dem Erwärmen auf 120° C. waren die Rückstände gelblich gefärbt, geruchlos, machten auf Papier Fettflecke und lösten sich in Alkohol und Aether.

Die abgehandelten Asa-foetidaproben lassen sich nach dem angeführten Verhalten in 2 Gruppen eintheilen, und zwar in solche, welche bei der trocknen Destillation unter anderen Producten Umbelliferon, und in solche, welche nicht Umbelliferon geben. Die erste Gruppe, also die Umbelliferon gebende, zu welcher die gewöhnlich im europäischen Handel erscheinenden Asa-foetidasorten gehören, zeichnet sich noch durch die Fällbarkeit der alkoholischen Tinctur durch Bleiacetat und die Fluorescenz der Schwefelsäurelösung aus. Die zweite Gruppe, zu welcher die Sorten aus Bombay gehören, wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt und zeigt die Schwefelsäurelösung keine Fluorescenz. Auch die Rothfärbung am Lichte und die von Flückiger[1] zuerst beobachtete stellenweise malachitgrüne Färbung der Gummiharze, bei der gewöhnlichen Asa foetida durch Salpetersäure hervorgerufen, kann als Unterschied von der indischen Sorte benutzt werden. Hervorheben möchte ich noch das Vorkommen von

1) Flückiger, Lehrbuch der Pharmacognosie. Berlin 1867. p. 23.

Stengelresten in einigen Sorten der gewöhnlichen Asa foetida, während die Bombaysorte gewöhnlich Wurzelreste [1] enthält.

Petroleumäther nimmt aus der Asa foetida ausser dem ätherischen Oel noch einen nicht flüchtigen, auf Papier Fettflecke erzeugenden Körper auf und kann die extrahirte Menge nicht allein zu einer Unterscheidung der beiden Sorten, sondern auch zu einer Werthbestimmung der Asa foetida benutzt werden. Von einer gewöhnlichen guten Handelssorte der Asa foetida in granis muss die vom Petroleumäther aufgenommene Menge mindestens 7 %, die von Asa foetida in massis mindestens 5 % betragen. Die Menge des bei 120° C. sich verflüchtigenden Körpers darf bei der Sorte in Körnern nicht unter 5 %, bei der in massis nicht unter 3 % vom Gesammtgewichte der Drogue gehen.

Eine gute Sorte der indischen Asa foetida muss an Petroleumäther mindestens 11 % abgeben und dieser Rückstand beim Erwärmen auf 120° C. nicht weniger als 6 % verlieren.

V. Gummi-resina Myrrhae.

Gummi-resina Myrrhae. Von dieser Drogue standen mir Muster in grösserer Anzahl zu Gebote. Es waren:

1) Myrrha electa, von Gehe für die Sammlung des pharmaceut. Institutes bezogen. Ziemlich durchscheinende Stücke.

2) Myrrha in sortis, ebenfalls von Gehe bezogen. Gewöhnl. Sorte. Enthält beigemengt bitterschmeckende Stücke, die mit den bei der Myrrha alba vorkommenden übereinstimmen.

3) Myrrha in sortis, ebenfalls aus obiger Sammlung. Enthält beigemengt Dammar von Singapore.

4) Myrrha in granis aus derselben Sammlung. Ist eine mit einigen Stückchen Myrrha versehene Sorte von schlechtem Lacca in granis.

---

1) Auch Dymock macht darauf aufmerksam, dass die indischen Sorten Wurzelreste enthalten.

5) Myrrha parva aus der Martiny'schen Sammlung. Wie Myrrha in sortis No. 2, nur dunkler gefärbt und ohne fremde Beimengungen.
6) Myrrha, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Stark bestäubte kugelförmige (wie zusammengeballte), theilweise gespaltene Stücke, von missfarbig braungelber Farbe, sehr matt und von schwachem Geruche.
7) Myrrha aus der Martiny'schen Sammlung, wie die vorige Probe.
8) Myrrha, auch aus der Martiny'schen Sammlung und der Probe No. 6 ähnlich.
9) Myrrha indica I, aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie, Band II, pag. 98. Der Geruch erinnert an Fructus Cumini.
10) Myrrha indica, ebenfalls aus der Martiny'schen Sammlung. Ist der vorigen Sorte gleich, enthält aber Bdellium indicum beigemengt.
11) Myrrha indica aus derselben Sammlung. Ist der No. 9 ähnlich, nur sind die Stücke grösser und mehr verunreinigt. Enthält gewöhnliche Myrrha beigemengt.
12) Myrrha indica aus der Martiny'schen Sammlung. Der vorigen Nummer ähnlich, nur von hellerer Farbe und stärkerem Geruche. Enthält ebenfalls gewöhnliche Myrrha.
13) Myrrha indica, in der Martiny'schen Sammlung als „Myrrha parva“ bezeichnet. Erbsen- bis bohnengrosse, missfarbig graubraune Stücke, auf dem Bruche schwach glänzend. Geruch wie bei No. 9, aber intensiver.
14) Myrrha indica, mit der Bezeichnung „Bissar bôl“ aus London durch Holmes erhalten. Conglomerate von hell und dunkelgefärbten Stücken nebst beigemengten Rindenfragmenten. Enthält afrikan. Bdellium.
15) Myrrha indica aus China, mit der Bezeichnung „Mo Jo“, aus der Tartarinoff'schen Sammlung. Hellgelb bis dunkelbraun gefärbte kleine Stücke. Tartarinoff pag. 29.

16) Myrrha alba aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 98.

17) Pseudomyrrha aus derselben Sammlung. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 99.

Die alkoholische Tinctur der ebenangeführten Myrrhaproben gab mit Bleiacetatlösung versetzt, bei der gewöhnlichen Myrrha No. 1—3 und 5—8 und den Proben No. 11, 12, 14, 16, 17 entweder sogleich oder nach einigen Minuten einen Niederschlag, der beim Kochen bei den Sorten No. 1 bis 3, 5—8 und 17 nicht, aber bei No. 14 und 16 verschwand. Die hauptsächlich aus Körnerlack bestehende Probe No. 4 gab hierbei einen violettgefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen zum Theil löste, während ein anderer Theil schmolz und sich an die Wandungen des Glases ansetzte. Die indische Myrrha No. 9, 10, 13 und 15 blieb nach Zusatz von Bleiacetat klar.

Eisenchlorid färbte die Tinctur der Proben No. 1 bis 3, 5—15 dunkelbraun, No. 4 grünlich schwarz, No. 16 grünlich, No. 17 wurde nicht verändert.

Ammoniakflüssigkeit bewirkte Ausscheidung von Harz bei No. 1—3 und 5—16, No. 17 gab eine klare und No. 4 eine nur schwach trübe, aber intensiv violett gefärbte Mischung.

Der Aetherauszug aller obengenannter Proben mit Alkohol versetzt blieb klar, bis auf den der No. 3, aus welchem Flocken ausgeschieden wurden.

Der Cloroformauszug wurde nach Zusatz von Bromlösung bei den No. 1—3, 5—8 schön rothviolett, bei No. 4 rothgelb, bei No. 9—15 braunroth, bei No. 16 grünlich und bei No. 17 nicht verändert.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit den Proben No. 1 bis 3, 5—8 roth, in Violett übergehend, mit den Uebrigen braun in verschiedenen Nuancirungen.

Conc. engl. Schwefelsäure löste mit brauner Farbe und gaben die Lösungen der Proben No. 1—3, 5—8 nach Zusatz von Alkohol eine missfarbig violett gefärbte, die der No. 4, 9—17 eine braune Mischung. Wasser der Schwefel-

säurelösung zugefügt, bewirkte Ausscheidung von bräunlichen Flocken. Die Pseudomyrrha gab hier eine fast klare Mischung.

Natroncarbonatlösung gab bei gewöhnlicher Temperatur mit den Proben No. 1—3, 5—15 einen hellbraun gefärbten Auszug, mit No. 4 einen violett gefärbten (Lacca in granis), mit No. 16 entstand eine Lösung, die sich nicht filtriren liess. Die Pseudomyrrha No. 17 löste sich vollkommen.

Essigsäure änderte beim Uebersättigen die violette Farbe von No. 4 in Gelb, bei den Uebrigen war hierbei keine Veränderung wahrzunehmen und blieben dieselben auch klar. Beim Kochen der Myrrha-Proben mit der Sodalösung wurden dieselben Erscheinungen wahrgenommen, auch waren die Auszüge etwas intensiver gefärbt und wurden nach dem Uebersättigen mit Essigsäure schwache Trübungen bemerkt.

Chlorkalklösung gab mit der Myrrha negative Resultate.

Ebenso wurden negative Resultate bei der Prüfung auf Umbelliferon erhalten.

Schwefel- und stickstofffrei erwiesen sich die Proben No. 9, 11—13, 15 und 17.

Spuren von Stickstoff, aber kein Schwefel konnten nachgewiesen werden bei No. 1, 3—8, und endlich gaben Schwefel- und Stickstoff-Reactionen No. 2, 10, 14 und 16.

Die Petroleumätherauszüge waren farblos, mit Ausnahme No. 16, welcher schwach gelb gefärbt erschien. Jodlösung wurde nicht verändert von No. 9—15 und 17, bei No. 1—8 und 16 entstanden entweder braune oder rothe Färbungen unter Abscheidung von Flocken.

Chloralreagens[1] färbte die Verdunstungsrückstände der Petroleumauszüge von No. 1—3, 5 intensiv violett, von

---

1) Nach Prof. Dragendorff färbt sich Ol. Myrrhae mit Chloralreagens prachtvoll violettroth, mit Salzsäure-Alkohol roth, mit Bromlösung erst kirsch- dann blutroth. — Pharmaceutical Journal 1876, p. 541, 581, 641.

No. 6, 7 und 8 etwas schwächer und endlich von No. 11 und 12 sehr schwach violett. Die von No. 4, 9, 10 und 13 bis 15 und 17 blieben farblos, No. 16 wurde allmählig missfarbig grün.

Fröhde's Reagens und Schwefelsäure färbten den Rückstand von No. 4 sehr schwach gelblich, die übrigen citronengelb.

Petroleumäther nahm folgende Mengen auf.

No.	Bezeichnung der untersuchten Proben.	17° C.	120° C.
1.	Myrrha electa von Gehe	10,72	5,26
2.	- in sortis	16,69	13,63
3.	- - -	23,03	21,01
4.	- - granis	1,88	1,22
5.	- parva	5,85	4,40
7.	- aus d. Martiny'schen Sammlung . . .	8,22	7,21
10.	- indica	6,86	6,14
11.	- -	11,99	9,56
12.	- -	7,59	3,06
13.	- -	7,27	5,82
14.	- -	4,47	2,62
16.	- alba	24,86	23,53
17.	Pseudomyrrha	0,37	0,27

Die Rückstände waren nach dem Erwärmen auf 120° C. braun gefärbt und fest, mit Ausnahme von No. 4, welcher farblos und weich sich zeigte. Alkohol löste vollkommen, Aether nur zum Theil No. 1—8, 11, 12, die übrigen vollkommen und leicht.

Das Verhalten der alkoholischen Tinctur zum essigsauren Bleioxyd, des Chloroformauszuges zur Bromlösung und des Gummiharzes zum Salzsäure-Alkohol, kann hier sehr gut zu einer Unterscheidung der gewöhnlichen Myrrha von der indischen Sorte dienen. Eine Unterscheidung der Pseudomyrrha von der gewöhnlichen und der indischen Myrrha lässt sich vermittelst Natroncarbonatlösung bewerkstelligen; auch würde sich die Pseudomyrrha vollkommen in Wasser lösen. Als das beste Unterscheidungsmerkmal der gewöhnlichen Myrrha sowohl von der indischen Sorte, als auch von

allen übrigen Gummiharzen kann das Verhalten des Verdunstungsrückstandes des Petroleumätherauszuges zum Chloralreagens dienen. Auch kann die von Petroleumäther aufgenommene Menge zur Diagnose und Werthbestimmung der Myrrha benutzt werden. Die Auszüge müssen farblos sein und nach dem Erwärmen auf 120° C. höchstens 6 % betragen, ein grösserer Procentgehalt würde auf eine Beimengung von in Petroleumäther leicht löslichen Harzen deuten (wie bei No. 2, 3, 7). Kann ausser diesen vom Petroleumäther aufgenommenen grösseren Mengen in dem Gummiharze noch Schwefel nachgewiesen werden, so deutet dieses auf eine Beimengung von Bdellium indicum oder afrikanum. Bei Gegenwart grösserer Mengen der letztern würde der Petroleumätherauszug schwach gelblich gefärbt sein, während er bei der guten Myrrha farblos ist.

Eine Trübung des Aetherauszuges durch Alkohol würde auf eine Beimengung von dem Dammar ähnlichen Harzen hinweisen, wie bei No. 3.

VI. Gummi-resina Bdellium.

Gummi-resina Bdellium stand mir in folgenden 8 Proben zur Verfügung:

1) Bdellium indicum I, aus der Martiny'schen Sammlung. Beschrieben in der Encyclopädie. Band II. pag. 76.
2) Bdellium indicum II, ebenfalls aus obiger Sammlung. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 77.
3) Bdellium indicum aus Turkestan, unter dem Namen „Mukil Asrak“ aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes. Siehe Dragendorff, zur Volksmedicin Turkestans, in Buchner's Neuem Repertorium für Pharmacie, 1874. Band XXIII. pag. 95.
4) Bdellium indicum, mit einer Collection Kaukasischer Heilmittel zur Moskauer polyt. Ausstellung geliefert. Ebenfalls mit der Bezeichnung „Mukil Asrak“ versehen.

5) Bdellium afrikanum aus der Martiny'schen Sammlung. Siehe Encyclopädie. Band II. pag. 75.
6) Bdellium afrikanum aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes, wie No. 5.
7) Bdellium afrikanum aus der Martiny'schen Sammlung. Wie No. 5, nur vermengt mit dicken Rindenstücken.
8) Bdellium afrikanum aus der Martiny'schen Sammlung, mit der Bemerkung „im Gummi Kutera von Helmuth gefunden". Wie No. 5.

Der von Alkohol gelöste Theil des Bdellium gab mit Bleiacetat bei den Proben No. 1—4 keine Trübung, bei No. 5—8 entweder sogleich, oder erst nach einigen Minuten eine Trübung, die aber beim Erwärmen vollkommen verschwand.

Eisenchlorid färbte die Tinctur nur dunkler, oder auch schwach grünlich.

Ammoniakflüssigkeit gab mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Der Aetherauszug mit Alkohol versetzt, blieb klar.

Bromlösung dem Chloroformauszug zugesetzt, färbte denselben gelb.

Salzsäure-Alkohol färbte sich mit dem Bdellium allmählig bräunlich.

Conc. engl. Schwefelsäure löste mit gelbbrauner Farbe und gab diese Lösung mit Alkohol eine trübe braune Mischung. Wasser fällte das Harz der Schwefelsäurelösung in hellbraunen Flocken.

Natroncarbonatlösung gab eine Emulsion, die sich nicht filtriren liess.

Chlorkalklösung verhielt sich negativ.

Die Prüfung auf Schwefel und Stickstoff ergab bei allen die Anwesenheit dieser Elemente.

Umbelliferon und Zimmtsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Petroleumätherauszüge von No. 1—4 waren farblos, die von No. 5—8 hellgelb gefärbt.

Die violette Farbe der Jodlösung wurde von No. 1 bis 4 nicht verändert, dagegen trat bei No. 5—8 eine Ausscheidung von braunen Flocken ein.

Die Verdunstungsrückstände verhielten sich zu Reagentien folgendermaassen:

Chloralreagens färbte allmählig No. 1—4 grün, No. 5—8 schwach rosa.

Schwefelsäure färbte braun.

Fröhde's Reagens färbte No. 1—4 olivengrün, No. 5 bis 8 braun.

Die vom Petroleumäther aufgenommene Menge ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

No.	Bezeichnung der Sorten.	17° C.	120° C.
1.	Bdellium indicum I.	13,37	11,29
2.	- - II.	16,57	9,87
5.	- afrikanum	36,09	35,61
6.	- -	35,68	34,79
7.	- -	21,70	20,31

Die Rückstände waren nach dem Erhitzen auf 120° C. fest, braun gefärbt und lösten sich vollkommen in Alkohol und Aether.

Das indische Bdellium lässt sich vom afrikanischen durch das Verhalten des Alkoholauszuges zu Bleiacetat, durch die Farbe des Petroleumätherauszuges und durch das Verhalten des letzteren zur Jodlösung, sowie auch durch das Verhalten des Chloralreagens zum Verdunstungsrückstande des Petroleumätherauszuges unterscheiden. Auch nimmt Petroleumäther aus dem afrikanischen Bdellium viel grössere Mengen, als aus dem indischen auf.

b) Weitere Beiträge zur chemischen Kenntniss der Kopale.

Im Sommer des Jahres 1877 gelangte die Sammlung des pharmaceutischen Institutes durch die Liberalität des Herrn Worlée in Hamburg in den Besitz einer Anzahl Copalproben, welche die obige Sammlung in ausgezeichneter Weise ver-

vollständigten. Mit Vergnügen folgte ich der Aufforderung des Herrn Professor Dragendorff, auch diese Proben einer ähnlichen Prüfung zu unterwerfen, wie ich dieselbe schon mit den in der Sammlung vorhandenen ausgeführt hatte. Diese Untersuchung war mir, abgesehen davon, dass es hier zum Theil Proben betraf, welche ich noch nicht in den Händen gehabt hatte, auch noch dadurch interessant, dass diejenigen Sorten, welche ich schon früher untersucht hatte, hier in Mustern aus der jüngsten Zeit vorlagen, während meine früheren Untersuchungen[1] mit Droguen ausgeführt wurden, welche zum Theil schon vor circa 30—40 Jahren im Handel gewesen.

Die Methode der Untersuchung und die angewandten Reagentien waren, mit Ausnahme einiger Fälle, welche ich angeben werde, genau dieselbe wie früher. Es lagen folgende Proben vor:

1) Zanzibar Copal. Fast farblose, sehr reine flache Stücke, die mit Warzen versehen sind.
2) Salem Copal No. 3. Wie die vorige Nummer, nur kleinere Stücke.
3) Salem Copal No. 4. Grössere flache Stücke, aber dunkler gefärbt, mit röthlichen Einschlüssen und bei einzelnen Stücken mit einer rothen Kruste versehen.
4) Copal von Mozambique. Mehr oder weniger der Kugelform sich nähernde Stücke, welche sehr ähnlich sind der früher von mir unter No. 16 aufgeführten Probe. Farbe weingelb. Einzelne Stücke mit regelmässigen, andere dagegen mit weniger regelmässigen Warzen versehen.
5) Copal von Madagascar. Vorliegende Probe passt auf die in Muspratt technischer Chemie, Band III. pag. 715. 1876 gegebene Beschreibung.
6) Copal von Sierra Leona oder sogenannter Glascopal. Kugel- oder tropfenförmige Stücke, die nicht inkrustirt und vollständig klar sind.

---

1) Archiv der Pharmacie. Band 207. Heft 6.

7) Copal von Loango. Kugelförmige Stücke von verschiedener Grösse, von denen einzelne mit einer dicken weissen oder gelben, andere dagegen mit einer sehr dünnen Verwitterungskruste versehen sind. Auf dem Bruche ist das Harz vollkommen durchsichtig. Beide Proben zeigen ein fast gleiches Verhalten gegen Reagentien, nur mit dem Unterschiede, dass die mit dicker Kruste versehenen Stücke sich fast vollkommen in Chloroform lösen, während die mit dünner Kruste einen grösseren Rückstand hinterlassen.

8) Copal von Gabron. Worlée bemerkt hierzu „sie ist eine Seltenheit und kommt nur in kleinen Quantitäten in den Handel, hat im rohen Zustande Aehnlichkeit mit Zangibar“. Plattenförmige Stücke, die mit einer ziemlich dicken gelben Verwitterungskruste (ähnlich dem Angola Copal) versehen sind. Unter der Kruste befinden sich keine Warzen.

9) Copal von Angola, rother flacher. Gewöhnliches Aussehen.

10) Weicher afrikanischer Kugelcopal von Angola No. 000. Kugelförmige bis faustgrosse Stücke, durchsichtig, einige innen milchig trübe, mit einer ziemlich dünnen weissen Kruste. Vorliegende Probe ist identisch mit dem früher von mir als eingeschälter westindischer Copal No. 64, 65 und Guibourt's weicher Copal von Nubien No. 63 aufgeführten Proben.

11) Kieselcopal. Vollkommen gleich der von mir früher beschriebenen Probe des Kieselcopals No. 66.

12) Brasilianischer Copal vom Amazonenstrome. Zum Theil plattenförmige Stücke mit noch anhangender faseriger Rinde, zum Theil auch tropfenförmige, wie geflossene Stücke von hellgelber Farbe, stellenweise trübe, mit einer weissgrauen Verwitterungskruste.

13) Copal von Akra. Zum grössten Theile flache und trübe Stücke, deren eine Seite eine geflossene Oberfläche zeigt. Das Harz ist weich und entwickelt beim

Verreiben zwischen den Fingern einen Geruch, der Aehnlichkeit mit Copaivabalsam zeigt.

14) Copal von Benin. Verschieden geformte Stücke, von denen einzelne mit einer dicken weissen oder gelben Kruste versehen sind. Einige Stücke zeigen Anfänge von Warzenbildung. Das Harz ist klar und hart.

15) Sogenannter flacher Brasilianischer rect. weisser Benguela Copal. Sehr ähnlich dem früher mir vorliegenden Benguela Copal.

16) Kowrie Copal. Gewöhnliche Sorte.

17) Manilla Copal, harter. Grosse unregelmässige Stücke, von denen einzelne fast farblos, andere wiederum gelbbraun gefärbt sind, mit trüben Stellen.

18) Manilla Copal, weicher. Ebenfalls grosse Stücke, deren Oberfläche mehr oder weniger runzlich von weingelber Farbe und trübe. Sieht sehr ähnlich und stimmt auch vollkommen überein mit der von mir als Borneo Copal in der früheren Arbeit beschriebenen Probe.

Alkohol löste den Akra und den weichen Manilla Copal fast vollständig; die Uebrigen nur zum grösseren oder geringeren Theile.

Bleiacetat gab, dem alkoholischen Auszuge zugefügt, einen mehr oder weniger starken Niederschlag, der sich beim Kochen nicht vollkommen löste.

Eisenchlorid bewirkte in der alkoholischen Lösung des Harzes, entweder sogleich oder nach einigen Secunden einen Niederschlag, der beim Erwärmen zunahm und von Aether nicht gelöst wurde.

Die Versuche mit Ammoniakflüssigkeit habe ich hier anders ausgeführt als früher und zwar deswegen, weil beim Copal die nach der früheren Methode (Versetzen der alkoholischen Lösung mit einem gleichen Volumen Ammoniakflüssigkeit) erhaltenen Resultate keine sicheren sind, da doch mitunter, namentlich beim Stehen Trübungen eintreten, wodurch Täuschungen vorkommen können. Die Modification der Methode bestand hier zum Theil darin, dass ich 1 Theil

des gepulverten Copalharzes mit 10 Theilen Alkohol übergoss und, nachdem ordentlich durchgeschüttelt worden, mit dem gleichen Volumen wässriger Ammoniakflüssigkeit versetzte. Zweitens habe ich das Harzpulver sowohl sogleich mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Alkohol und Ammoniakflüssigkeit, so wie mit einer solchen aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. wässrigem Ammoniak und zwar ebenfalls in dem schon oben angegebenen Verhältnisse (1 : 10) übergossen und durchgeschüttelt. Von diesen eben angeführten Methoden habe ich mich für die letztere, Uebergiessen des Harzpulvers mit einer Mischung aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Ammoniakflüssigkeit, entschieden, da diese die besten und brauchbarsten Resultate gab. Endlich habe ich auch Versuche mit wässriger Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. ausgeführt und zwar in der Art, dass ich 0,5 g. des Harzes mit 5 C. C. Ammoniakflüssigkeit übergoss, durchschüttelte und bis zum Aufkochen erwärmte.

Die nach beiden Methoden erlangten Resultate sind in Folgendem zusammengestellt.

Ammoniakflüssigkeit[1] löste den harten Manilla Copal No. 17 vollkommen zu einer klaren Lösung,[2] der weiche Manilla Copal No. 18 und der Akra Copal No. 13 lösten sich ebenfalls, gaben aber eine milchig trübe Lösung, aus welcher beim längeren Stehen sich ein Bodensatz absetzte. Kowrie Copal No. 16 löste sich bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand, die Uebrigen quollen gallertartig auf.

---

1) Die früher von mir untersuchten Copalproben zeigen gegen Ammoniakflüssigkeit folgendes Verhalten: Eine klare gelbgefärbte Lösung gaben die Manillaproben No. 43 — 50, 53, 56, eine fast farblose, ebenfalls klare der sogenannte sandaracartige Copal von Bombay No. 67. Der Copal von Borneo No. 51, die Proben des Kowrie Copals No. 71 — 74 und die unter No. 52 und 70 aufgeführten Proben lösten sich entweder vollständig oder hinterliessen einen weissen pulverförmigen Rückstand — wobei die Lösungen milchig trübe waren. Alle übrigen Proben quollen auf und bildeten eine gallertartige klare oder schwach trübe Mischung.

2) Diese Lösung kann mit viel Wasser versetzt werden, ohne dass sich Harz ausscheidet.

Eine Mischung aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Ammoniakflüssigkeit,[1] gab mit den Proben No. 7, 10, 12 und 17 eine vollkommene und klare Lösung, No. 11, 13, 16 und 18 eine milchig trübe Lösung. No. 6 und 15 wurden zum Theil klar gelöst, das Ungelöste quoll auf und war darin als eine durchsichtige gallertartige Masse suspendirt. Die übrigen Proben No. 1—5, 8, 9 und 14 zeigten ein ähnliches Verhalten, nur war hier die ganze Mischung trübe und der gallertartige Rückstand nicht durchsichtig. Erwärmte man diese Lösungen bis zum Aufwallen, so wurde nur die Lösung des Loango Copal No. 7 trübe, welche Trübung aber beim Abkühlen verschwand.

Aether[2] löste alle vorliegenden Proben nur zum Theil. Beim Versetzen der filtrirten Lösung[3] mit einem doppelten Volumen Alkohol konnte nur beim Loango Copal No. 7 eine Trübung beobachtet werden. Dagegen gab ein Zusatz von Alkohol in 3—4 fachen Volumen ausser beim Loango

---

1) Die obige Mischung gab mit den früher bearbeiteten Proben des Copalharzes folgende Resultate: Eine vollständige und klare Lösung gaben No. 70 die Manillaproben No. 43—50, 52, 53—56, der sogenannte westindische Copal No. 61—65, der Copal von Bombay No. 67 und endlich der brasilianische Copal No. 78—84. Milchig trübe war die Lösung beim Kieselcopal No. 66, dem Borneo Copal No. 51, den Proben No. 68 und 69, so wie bei den als Resina Look und Resina Jutruicisica No. 85 und 86 angeführten Proben. Auch hier wurden die Proben des Kowric Copals No. 71—74 bis auf einen pulverförmigen Rückstand gelöst. Alle übrigen Proben lösten sich nicht, sondern gaben eine gallertartige trübe oder klare Mischung. Erwärmte man die obigen Lösungen oder Mischungen zum Aufwallen, so war keine Veränderung bemerkbar.

2) Sehr wichtig ist es, dass man einen alkoholfreien Aether anwendet, da schon der Zusatz einiger Tropfen Alkohol genügt, den Manilla, Akra etc. zu lösen.

3) Diese Versuche dürfen nicht in der Weise ausgeführt werden, dass man zu der unfiltrirten Lösung oder der Mischung des Harzpulvers mit Aether den Alkohol zufügt, weil dann ganz andere Resultate erlangt werden, wie folgende Versuche zeigen. Eine klare Lösung gaben nur die beiden Manillaproben No. 17 und 18 und der Copal von Akra, bei allen anderen Proben wurde die Lösung schon bei der 2—4 fachen Menge Alkohol trübe.

noch beim Gabron No. 8 und dem Copal vom Amazonenstrome No. 12 eine starke Trübung. Die übrigen Proben bleiben auch nach einem Zusatz von 6—10 Volumen Alkohol klar.

Aether-Alkohol[1] (gl. Vol.) löste die Proben No. 7, 10, 12, 13, 16—18 leicht und vollkommen, die übrigen nicht.

Chloroform löste nur zum Theil.

Bromlösung[2] der Lösung des Harzes in Chloroform zugefügt, schied bei dem Kowrie Copal No. 18 Harz in Klumpen aus. Die Uebrigen gaben eine geringe Trübung und färbten sich allmählig bei No. 1—4, 6—10, 12, 14 und 15 bräunlich oder grünlich braun, bei No. 12 und 13 schön grün, bei No. 6 roth, bei No. 11 rothbraun und entfärbten sich die ersten Bromtropfen bei No. 17 und 18.

Mit Salzsäure, Schwefelsäure, Natroncarbonatlösung, Chlorkalklösung, Chloral- und Fröhde's Reagens habe ich keine Versuche ausgeführt, da dieselben, wie schon aus der früheren Arbeit hervorgeht, mit Copal keine besonderen Erscheinungen geben. Ebenso habe ich hier die Prüfung auf Stickstoff, Schwefel, Umbelliferon und Zimmtsäure unterlassen. Die mit Petroleumäther und 95 % tigem Alkohol ausgeführten quantitativen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.[3]

---

1) Leider ist durch ein Versehen meinerseits die Nummeration der verschiedenen Copalproben in meiner früheren Arbeit (Archiv der Pharmac. 1877. Band 210. S. 502) in ihrem Verhalten gegen Aether-Alkohol eine falsche und muss folgendermaassen lauten.

Aether-Alkohol löste vollkommen No. 43—53, 55, 56, 61—65, 67—74, 78—86.

2) Nachzutragen habe ich hier, dass die in meiner früheren Arbeit unter No. 37 aufgeführte Probe durch Bromlösung missfarbig roth wird. Ebenso ist noch nachzutragen, dass die unter No. 66 aufgeführte Probe des Kieselcopals rothbraun gefärbt wird. No. 37 stimmt nach den äusseren Merkmalen mit der vorliegenden Probe des Glascopals vollkommen und ist nur verunreinigt durch Rauch und Rindenstücke.

3) Die Versuche mit Chloroform habe ich deswegen in obiger Tabelle nicht aufgenommen, weil dieselben nicht mit den in der früheren

No.	Bezeichnung der Proben.	Petroleumätherrückstand bei 120° C. getrennt.	Alkohol 120° C.
1.	Zanzibar Copal	5,87	25,78
2.	Salem Copal	5,97	25,76
4.	Mozambique Copal	12,36	36,00
5.	Madagascar Copal	5,99	25,70
6.	Sierra Leona Copal	8,70	64,50
7a.	Loango Copal mit dicker Kruste . . .	35,84	52,42
7b.	- - - dünner Kruste . . .	41,64	58,24
8.	Gaboon Copal (11,34)	11,34	27,38
9.	Angola - rother	16,04	41,70
10.	Weicher afrikan. Kugelcopal	43,82	66,48
11.	Kieselcopal	12,56	47,98
12.	Brasil. Copal v. Amazonenstrom		26,70
13.	Akra Copal	15,24	98,50
14.	Benin -	5,96	33,50
15.	Weisser Benguela Copal	26,70	41,30
17.	Harter Manilla -	32,38	98,50
18.	Weicher - -	20,03	100,00

Vergleicht man die mit den vorliegenden Copalproben erhaltenen Resultate mit denen der früheren Arbeit, so ist

---

Arbeit ausgeführten verglichen werden können, da damals, wie ich mich erst nach dem Drucke der Arbeit überzeugt habe, ein alkoholhaltiges Chloroform angewandt worden. Ich will hier durch einige Beispiele zeigen, wie schon geringe Mengen von Alkohol genügen, die Löslichkeit des Copals in Chloroform zu erhöhen.

Bezeichnung der Sorte.	Chloroform vom spec. Gew.		
	1,502	1,4879	1,470
Copal v. Zanzibar	26,45	35,78	45,90
Copal von Madagascar	29,35	—	—
Gaboon Copal	49,70	—	—
Kugelcopal v. Angola	64,10	trübe löslich	vollk. klar
Rother Angola Copal	35,28	53,50	60,70
Brasil. Copal v. Amazonenstrom . .	25,79	75,77	f. klar lösl.
Akra Copal	30,82	60,70	klar löslich
Benin -	41,90	—	—
Benguela Copal	37,22	47,80	60,70
Hart Manilla Capal	35,48	50,70	trübe löslich
Weich - -	48,22	60,77	klar löslich

vor Allem hervorzuheben, dass auch hier das von mir als besonders charakteristisch angeführte Verhalten der alkoholischen Lösung des Copalharzes gegen Bleiacetat und Eisenchlorid bemerkt wurde.

Ammoniakflüssigkeit löst auch hier nur den harten Manilla Copal vollkommen zu einer klaren Lösung, ein Verhalten, welches auch die von mir unter No. 67 als sandaracartige Bombay Copal bezeichnete und angeführte Probe zeigt; ich halte diese ebenfalls für einen hierher gehörigen Manilla Copal, denn nicht nur stimmen alle anderen Reactionen der vorliegenden Probe vollkommen mit dem Manilla Copal, sondern auch die Löslichkeit in Alkohol und Petroleumäther ist eine gleiche, wie folgende Zusammenstellung der jetzt und früher untersuchten Manillaproben zeigen wird.

No.	Bezeichnung der Sorte.	Petroleum-äther.	Alko-hol.
45.	Manilla Copal v. Martiny	35,10	98,90
46.	- - aus der Sammlung d. Instit.	44,31	98,09
	Harter Manilla von Worlée	32,38	98,50
67.	Sandaracartiger Copal von Bombay . . .	32,43	95,45

Das so verschiedene Aussehen des gewöhnlichen Manilla Copals und des sogenannten Bombay Copals rührt vielleicht davon her, dass letztere Sorte, da dieselbe fast farblos ist und tropfenförmige Stücke bildet, ein freiwillig ausgetretenes Harz ist; während die gewöhnlich im Handel erscheinende Manilla-Sorte vielleicht durch Zusammenschmelzen gewonnen ist und dadurch eine dunklere Farbe angenommen hat. Dass sie gewöhnlich in grossen unregelmässig geformten Stücken vorkommt, würde obige Ansicht unterstützen. Der weiche Manilla-, der Akra- und der Kowrie Copal zeigen gegen Ammoniakflüssigkeit ein sehr ähnliches Verhalten, da die beiden ersteren Sorten sich fast vollkommen zu einer milchig trüben Flüssigkeit lösen und der Kowrie Copal bis auf einen pulverförmigen Rückstand aufgenommen wird. Ganz dasselbe Verhalten zeigen die früher von mir untersuchten Proben

des Kowriecopals, sowie auch der sogenannte Borneo Copal. Letztere Sorte, d. h. der Borneo Copal, ist jedenfalls identisch mit dem vorliegenden weichen Manilla Copal Worlée's, da nicht allein alle Reactionen vollkommen gleich sind, sondern auch die analytischen Ergebnisse obige Ansicht unterstützen, wie folgende Uebersicht zeigt.

Bezeichnung der Sorte.	Petrol. äther.	Alkohol.
Weicher Manilla Copal von Worlée	20,03	100,00
Borneo Copal von Martiny	18,55	97,76

Auch die Mischung aus Alkohol und Ammoniakflüssigkeit zeigt ein ähnliches Verhalten wie Ammoniakflüssigkeit allein, da auch hier der weiche Manilla-, Akra- und Kowrie Copal ähnliche Reactionen geben, desgl. der sogenannte Kieselcopal. Mit dem schon früher untersuchten Kieselcopal zeigt vorliegende Probe ein vollkommen gleiches Verhalten, nur ist vorliegende Probe weniger in Alkohol und Petroleumäther löslich. Auch die früher untersuchten Proben des Kowrie- und Borneo Copals zeigen ein gleiches Verhalten, wozu noch der sogenannte Cuapinall und die als Resina Look und Jutruicisica bezeichneter Copalharz kommen.

Die obige Mischung von Alkohol und Ammoniakflüssigkeit zeigt gegen den harten Manilla Copal ein gleiches Verhalten wie die wässerige Ammoniakflüssigkeit allein, indem dieselbe auch hier vollkommen gelöst wird, ausserdem werden aber noch gelöst der Copal von Loango, der vom Amazonenstrome und der weiche afrikanische oder weisse Angola Copal. Von den früher untersuchten Sorten zeigen ein ganz gleiches Verhalten der Manilla Copal, der sandaracartige Copal von Bombay, der brasilianische Copal und die als westindischer Copal und Copal von Nubien angeführten Proben. Letztere Proben d. h. der westindische Copal und Guibourts Copal tendre de Nubie sind ebenfalls nichts weiter, wie weicher Angola Copal, was auch hier durch das quantitative Verhalten

gegen Petroleumäther und Alkohol bewiesen wird, wie folgende Zahlen zeigen:

No.	Bezeichnung der Sorte.	Petroleumäther.	Alkohol.
	Weich afrikan. Copal von Angola . . .	43,82	66,48
64.	Copal westindischer	39,62	68,50
65.	- westindischer	40,85	68,14

Die filtrirte ätherische Lösung mit dem 4fachen Volumen Alkohol versetzt, wird trübe beim Copal von Loango, Gaboon und dem vom Amazonenstrome. Von den früher untersuchten Proben zeigt ein ähnliches Verhalten nur der brasilianische Copal. Diese Eigenthümlichkeit nähert die ebengenannten Sorten dem Dammarharze; sie unterscheiden sich aber wiederum von diesem schon in sofern, dass hier erst grössere Mengen von Alkohol eine Trübung hervorrufen, während beim Dammar schon einige Tropfen genügen, um Harz aus der ätherischen Lösung zu fällen.

Aether-Alkohol löst den Copal von Loango, den afrikanischen Kugelcopal von Angola, den vom Amazonenstrome, den Akra Copal, den Kowrie Copal und endlich den harten und weichen Manilla Copal. Ganz gleich verhalten sich die früher untersuchten Manilla- und Kowrieproben, ausserdem noch der brasilianische Copal, der Copal von Bombay, die westindischen Proben, der Borneo Copal, Cuapinall, Resina Look, Resina Jutruicisica und einige andere Proben.

Alkoholfreies Chloroform löst keine von den vorliegenden Proben und von den früheren nur den brasilianischen Copal, wodurch sich dieser von allen anderen Sorten unterscheidet.

Was endlich das Verhalten der Bromlösung betrifft, so zeigt auch hier die vorliegende Kowrieprobe mit den früheren ein vollkommen gleiches Verhalten, ebenso der Zanzibar und einige anderen Proben. Als von den früheren verschiedene, den vorliegenden Proben eigenthümliche Reactionen sind anzuführen, die grüne Färbung des Copals von

Akra und vom Amazonenstrome, die rothe der Sierra Leona und die rothbraune des Kieselcopals. Letztere Färbung giebt auch die früher untersuchte Probe des Kieselcopals, ebenso giebt die früher unter No. 37 aufgeführte Probe eine dem Sierra Leona Copal sehr ähnliche Färbung, obgleich nicht so schön roth, wie die vorliegende Probe der Sierra Leona. Auf Grund vorliegender Reaction sowohl, wie auch auf das gleiche Aussehen und endlich das sehr ähnliche quantitative Verhalten, wie die unten zusammengestellten Zahlen zeigen, halte ich die Probe No. 37 ebenfalls für einen Sierra Leona oder Glascopal.

No.	Bezeichnung der Sorte.	Petroleum-äther.	Alko-hol.
	Sierra Leona oder Glascopal	9,70	64,50
67.	Copal aus einer Handlung Dorpats[1] . .	8,30	57,98

Die quantitativen Unterschiede vorliegender Proben, so wie die missfarbige rothe Färbung der No. 37 mit Bromlösung mögen wohl davon herrühren, dass letztere Probe nicht rein, sondern mit Rindenstücken verunreinigt ist, auch einzelne Stücke derselben wie von Rauch geschwärzt sind, was darauf hindeutet, dass die Probe dem Feuer ausgesetzt gewesen ist.

Endlich will ich noch ein paar Elementaranalysen anführen, die in der Hoffnung ausgeführt wurden, vielleicht grössere Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten zu finden, welche eine Unterscheidung möglich machen könnten, welche aber beweisen, dass auf diesem Wege keine besonderen Resultate zu erlangen sind.

Mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, wobei äusserst geringe Mengen eisenoxydhaltiger Asche hinterblieben, erhielt ich folgende Resultate:

1) Aus dem Sierra Leona Copal ist es mir gelungen, einen krystallinischen Körper abzuscheiden, ich behalte mir vor, darüber nächstens Mittheilungen zu machen.

0,5187 g. des ostindischen Copals No. 1 (siehe Archiv f. Pharmac. 1877. Band 210. S. 489) gaben

1,2812 g. CO^2 = 0,3494 C = 67,36 % C.

0,3745 g. H^2O = 0,0416 H = 8,02 % H.

0,4588 g. Brasilianischen Copals No. 80 (Archiv 1877. Band 210. S. 497) gaben

1,2276 g. CO^2 = 0,3348 C = 72,97 % C.

0,4091 g. H^2O = 0,0454 H = 9,90 % H.

Die vorstehend angeführten Resultate weichen ganz bedeutend von den in der Literatur vorhandenen Analysen ab, wie folgende Zusammenstellung zeigen wird:

	Schibler.[1]		Vogel.[1]	Gay Lussac Thénard.[2]	Hirschsohn.	
	Manilla.	Afrikan.			Zanzibar.	Brasil. C.
Kohlenstoff	79,35	79,62	78,13	76,82	67,36	72,97
Wasserstoff	10,27	10,32	10,46	12,55	8,02	9,90
Sauerstoff	10,38	10,06	11,41	10,63	24,62	17,13
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ausser diesen angeführten Analysen sind noch von Filhol einige angeführt worden. Er hat bei 100° C. im Wasserstoffstrome getrocknet und sind die so erhaltenen Zahlen im Folgenden aufgeführt:

	Calcutta.	Bombay.	Madagascar.
Kohlenstoff	80,66	79,70	79,80
Wasserstoff	10,57	9,90	10,78
Sauerstoff	8,77	10,40	9,42
	100,00	100,00	100,00

Diese Resultate genügen als Beweis dafür, dass Sorten von sehr ungleichem Werth in Bezug auf die Elementar-

1) Gmelin, Handbuch der organischen Chemie 1866. Band IV. Abthl. II. p. 1813.

2) Liebig und Wöhler, Handwörterbuch der Chemie. Band II. p. 366. 1842.

zusammensetzung nahe Uebereinstimmung zeigen können, während wiederum Sorten, welche für die Technik ziemlich gleichen Werth haben (Zanzibar, Calcutta, Bombay) sehr verschiedene Zusammensetzung erkennen lassen.

Das verschiedene Verhalten der einzelnen Sorten des Copalharzes gegen Bromlösung, Ammoniakflüssigkeit etc. erlaubt mir mit Zuhülfenahme der Löslichkeit in den Lösungsmitteln das früher aufgestellte Schema zu erweitern und will ich dasselbe für die von mir bis jetzt untersuchten Copalsorten in folgender Weise zusammenstellen.

I. Chloroform löst vollkommen, ebenso Aether-Alkohol. Die ätherische Lösung giebt mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol eine trübe Mischung.

Brasilianischer Copal.

II. Chloroform löst zum Theil.

A. Aether-Alkohol löst vollkommen.

a) Die ätherische Lösung, mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol versetzt, wird trübe.

aa) Bromlösung färbt allmählig die Chloroformlösung des Harzes grün.

Brasilianischer Copal vom Amazonenstrome.

bb) Bromlösung färbt bräunlich.

Copal von Loango.

b) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3—4 Volumen Alkohol klar.

aa) Eine Mischung aus 1 Volum Alkohol und 2 Volumina Ammoniakflüssigkeit löst das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.

*) Wässrige Ammoniakflüssigkeit löst, namentlich beim Erwärmen, das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.

Harter Manilla Copal, sandaracartiger Bombay Copal.

*) Ammoniakflüssigkeit löst zum Theil oder das Harz quillt auf.

**) Ammoniakflüssigkeit löst bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand.

Copal No. 52 u. 70 [1]) Archiv f. Pharm. 1877. Bd. 210. S. 499 u. 6.)

**) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und giebt so eine gallertartige Mischung.

Weicher afrikanischer Kugelcopal von Angola.

Westindischer Copal.

bb) Die Mischung aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Ammoniak löst unvollkommen.

*) Ammoniakflüssigkeit löst das Harz entweder bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand oder giebt eine weisse milchig trübe Lösung.

**) Bromlösung fällt aus der Lösung des Harzes in Chloroform Harz in Klumpen aus.

Kowrie Copal.

**) Bromlösung färbt allmählig grün.

Akra Copal.

**) Bromlösung färbt bräunlich oder entfärbt sich.

Weicher Manilla Copal.

Borneo Copal.[2]

*) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und bildet eine durchscheinende gallertartige Mischung.

Cuapinall N. 68, 69. (Archiv f. Pharmacie.)

---

1) Die Lösung der No. 52 und 70 in der Mischung aus Alkohol und Ammoniak giebt beim Vermischen mit dem 5fachen Volumen Wasser anfangs eine nur schwach opalisirende Mischung, welche aber im Laufe einiger Stunden ganz dick wird.

2) Einige Versuche, die ich mit dem Kugelcopal von Angola, dem Akra, dem weichen Manilla und Cuapinall gegen Amylalkohol ausgeführt habe, zeigen, dass die genannten sich darin, namentlich beim Erwärmen, vollkommen lösen.

Resina Look. No. 85.

Resina Jutruicisica[1] No. 86.

B. Aether-Alkohol löst unvollkommen.

a) Die ätherische Lösung, mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol versetzt, wird trübe.

Gaboon Copal.

b) Die ätherische Lösung ist auch nach Zusatz von 3—4 Volumina Alkohol klar.

aa) Die obige Mischung von Alkohol und Ammoniakflüssigkeit löst zum grössten Theil zu einer weissen milchartigen Flüssigkeit. Bromlösung färbt rothbraun.

Kieselcopal.

bb) Die Alkohol-Ammoniakmischung bildet mit dem Harz eine durchscheinende Gallerte.

*) Bromlösung färbt allmählig die Lösung des Harzes in Chloroform roth.

Sierra Leona- oder Glascopal.

*) Bromlösung färbt gelblich oder grünlich braun.

Benin Copal.

Rother Angola Copal.

Zanzibar Copal.

Mozambique Copal.

Madagascar Copal.

Benguela Copal.[2]

---

1) Vorstehende Proben, die sich in der obigen Mischung aus Alkohol und Ammoniakflüssigkeit nicht vollkommen lösen, wie der Kowrie Copal, der Akra, der weiche Manilla, Cuapinall, Res. Look, so wie auch noch der Kieselcopal zeigen eine grosse Uebereinstimmung in ihrer Löslichkeit gegen Petroleumäther.

2) Amylalkohol, Benzin und Carbolsäure machen den Benguela-, Madagascar-, Mozambique-, Zanzibar-, Angola- und Benin Copal nur aufquellen und lösen sie weder beim längeren Stehen, noch beim Erwärmen.

(Fortsetzung folgt.)

Aus dem pharmaceutischen Laboratorium zu Tokio, Japan.

Von Dr. G. Martin.

I. Untersuchung des Saamenkorns von Camellia japonica,

ausgeführt von Herrn Katzujama.

Die geschälten und gestossenen Saamen wurden durch starkes Pressen von ihrem Oelgehalt befreit und der zerkleinerte Presskuchen mit starkem Weingeist erschöpft, die weingeistigen Auszüge durch Bleiessig gefällt, der starke schwefelgelbe Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, gut abgewaschen, gepresst, in Weingeist abermals vertheilt und mit $H^2 S$ zersetzt. Das vollkommen entbleite Filtrat schied, nachdem der Weingeist abgedunstet war, eine weisse, Spuren von Krystallisation zeigende Masse ab, welche getrocknet ein blau- und weisses Pulver von bitterem Geschmack lieferte, dem ich den Namen Camellin gab.

Dieser Stoff ist in kaltem Wasser kaum, in heissem etwas löslich, in Alkohol löst er sich leicht, und reducirt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht die alkalische Kupferlösung. In Aether löst er sich wenig. Auf dem Platinblech geglüht, ist er ohne Rückstand verbrennlich, Bleiessig färbt die alkoholische Lösung gelb, ebenso wie die Alkalien das Pulver gelb färben. Viel Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure producirt eine schön rothe Färbung, und mit concentrirter Phosphorsäure erhitzt, zeigt das Camellin ein ähnliches Verhalten wie Digitalin.

0,50 g. im Exsiccator vollkommen getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt lieferten

1,170 CO^2
0,382 $H^2 O$.

Hieraus berechnet sich

8,48 % H
63,62 - C
28,90 - O
100,00 %.

Aus diesen Daten würde sich die Aequivalentformel $C^{53} H^{42} O^{19}$ und die Molecularformel zu $C^{53} H^{84} O^{19}$ berechnen lassen.

0,25 g. mit verdünnter Schwefelsäure 3 Stunden lang gekocht, lieferten nur 0,065 g. Zucker, ein Zeichen, entweder, dass der Stoff sich schwierig spaltet, oder auch wie das Gratiolin ausser Zucker zwei Spaltungskörper bildet.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag zur Trockene eingedunstet, liefert eine gelbliche Masse, die leicht in Wasser löslich, von schwach bitterm Geschmacke sich gegen Alkalien ähnlich wie Camellin verhält, jedoch ausser Zucker noch Gerbsäure enthält und insofern eine Mischung darstellt, in welcher noch ein Glycosid enthalten sein kann. Die Saamen der Camellia werden von den Bewohnern Japans für giftig angesehen und das Oel hat in früherer Zeit zum Einölen der Schwerter der japanischen Krieger gedient. Dasselbe ist sehr dickflüssig, halb erstarrt, von kratzendem unangenehmem Geschmacke.

II. Paeonia Moutan.

Ausgeführt von Herrn Jagi.

Die Rad. Paeoniae Moutan ist ein von den jap. Aerzten häufig angewandtes Arzneimittel und es wurde aus derselben folgender Körper erhalten. Die grobgepulverte Wurzel, mit Aether behandelt, liefert bei dem freiwilligen Verdunsten eine deutlich krystallisirte Masse, welche rein dargestellt schneeweisse glänzende, hauptsächlich beim Erwärmen aromatisch riechende Nadeln bildet, die bei + 45° C. schmelzen und in höherer Temperatur vollkommen sublimirbar sind. Kaltes Wasser löst die Krystalle nicht, in heissem Wasser schmelzen die Krystalle und erstarren bei dem Erkalten. In Weingeist und Aether ist der Körper leicht löslich, viel Wasser scheidet aus der weingeistigen Lösung krystallinische Massen aus.

Aus der weingeistigen Lösung scheiden sich bei dem langsamen Abdunsten 5 — 15 mm. lange prismatische Krystalle ab.

Mit folgenden Reagentien wurden Reactionen ausgeführt.

1) Alkoholische Lösung mit alkoholischer Silbersolution bildet farblose Nadeln.

2) Quecksilberchlorid: ebenfalls farblose Nadeln.

3) Oxalsaur. Ammon: - - -

4) Platinchlorid: krystallinischen Niederschlag.

5) Natron und phosphors. Natron: krystallinischen Niederschlag.

6) Kaliumquecksilberjodid: gelben Niederschlag.

7) Bleizucker: Trübung.

Mit Barytwasser bilden sich in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, Kalkwasser zeigt ein ähnliches Verhalten. Das Barytsalz zersetzt sich bei 100° C. unter Entwicklung eines aromatischen Geruches.

Die Elementaranalyse ergab:

64,02 % C
7,74 - H
28,22 - O

Das aus dem Kalksalze bestimmte Mischungsgewicht betrug 169. Vergleicht man mit diesem Resultate die procentische Zusammensetzung der Caprinsäure

69,77 C
11,63 H
18,60 O

mit ihrem Mischungsgewichte von 172, so erhellt, dass der Körper eine Fettsäure sein muss, sehr nahestehend der Caprinsäure in Bezug auf procentische Zusammensetzung, aber verschieden durch seinen höhern Schmelzpunkt.

III. Scopolia japonica.

Diese Pflanze aus der Familie der Solaneae steht zwischen Solanum und Atropa, und die Rad. Scopol. findet bei den japanischen Aerzten eine Anwendung ähnlich der Atrop. Belladonna in Europa; sie wird auch die japanische Belladonna genannt, besitzt jedoch die narkotischen Wirkungen lange nicht in dem Maasse wie Atropa Bellad., und enthält

auch kein Atropin, sondern Solanin, wie es von mir in deutlicher krystallinischer Form und mit den charakteristischen Solaninreactionen dargestellt wurde. Ausgezeichnet ist diese Pflanze noch dadurch, dass sie die Eigenschaft der Fluorescenz in einem Maasse besitzt, wie sie bei keiner andern Pflanze vorkommen dürfte.

IV. Evodia glauca

aus der Familie der Rutaceen stellt eine Rinde von hellgelber Farbe dar, welche sehr wenig ins Grüne spielt und mit einer korkartigen Epidermis bedeckt ist. Die Rinde selbst ist leicht zerbrechlich, weich, lässt sich in Lamellen abschälen, besitzt einen starkbittern Geschmack und wird beim Kauen sehr schleimig.

Aus dieser Pflanze gelang es mir, grössere Mengen von Berberin in der Form des salpetersauren Salzes darzustellen. Die Evodia ist in den Arzneischatz der Japaner aufgenommen, wird jedoch auch als Farbholz in grosser Menge benutzt.

Notizen.

Von Dr. G. Martin.

Eine japanische Zimmtrinde, herstammend von der Insel Sikok (wahrscheinlich von Cinnamomum Loureiri), wurde der Destillation durch Einleiten von gespannten Dämpfen unterworfen und 40 g. eines Oeles von folgenden Eigenschaften erhalten. Farbe weingelb, specif. Gewicht leichter als Wasser, Geruch an Zimmtöl erinnernd, jedoch entschieden feiner oder mehr parfümirt, entfernt an Campfer und Zimmtöl zu gleicher Zeit erinnernd. Von 10 Pfund wurden etwa 40 g. Oel erhalten, welches starke Neigung besass an den Wandungen der Florentinerflasche anzuhaften, und nur schwierig entfernt werden konnte. In chemischer Hinsicht ist dieses Oel durchaus von Ol. Cinn. ceylon. und auch von dem gewöhnlichen Zimmtcassiaöl verschieden.

Concentrirte Schwefelsäure bringt eine der prachtvollsten Farbenreactionen hervor, die es giebt. Aus violettroth geht die Farbe in indigoblau und prachtvolles Grün über und bleibt längere Zeit, bis eine Braunfärbung als Endfarbe eintritt. Bei Zusatz von Wasser zu der blauen Farbe wird die ganze Masse zuerst prachtvoll grün, und nach und nach scheidet sich ein harzartiger Körper ab, der in Alkohol und Wasser unlöslich, mit Aether behandelt vollkommen mit grüngelber Farbe löslich ist und beim Verdunsten des Aethers ein grünes Harz zurücklässt.

Concentrirte Salpetersäure bildet keine Krystallnadeln von Nitrobenzoësäure, sondern die Masse erstarrt wachsartig und wird bei der geringsten Erwärmung wieder ölig.

Die Rotationspolarisation ist rechts 4^0 nach dem kleinen Wild'schen Polaristrobometer. Durch Behandlung mit festem Natron verschwindet der Zimmtölgeruch und an die Stelle desselben tritt reiner Campferölgeruch. Durch Behandeln mit wässriger Permanganatlösung entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl.

Ueber die Bestandtheile von Ligustrum Ibotu.

Von Demselben.

Vom Comité der deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens aufgefordert zur Untersuchung eines Saamens, welches angeblich Kaffee, in Japan gewachsen sein und um Jocohama und vielen andern Plätzen vorkommen soll.

Die Saamen sind circa 2 mm. lang und 1 mm. breit, auf dem Rücken convex und mit unregelmässigen Rillen versehen, nach den Enden sich zuspitzend, und die beiden Spitzchen auf der innern Seite durch eine Furche verbunden. Die oberste Hülle ist eine dünne häutige Cuticula, ihr folgt eine wirkliche Epidermis, und zuletzt eine Ablagerung von im Wasser löslichen Farbstoff. Die äussern morphologischen Verhältnisse liessen schwer erkennen, von welcher Pflanzenfamilie der Saamen abzuleiten sei. Da derselbe von verschiedener Seite untersucht und auch angeblich Coffeïn darin

gefunden war, so ging Berichterstatter zunächst auf die Reindarstellung dieses Stoffes aus nach den bekannten Methoden, jedoch mit negativen Resultaten: es wurde eine süss-bittere syrupartige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte, erhalten. Chloroform, Aether und andere bekannte Lösungsmittel, konnten aus diesen Massen keine krystallisirbaren Körper extrahiren. Diese süssen, dunkel gelbbraun gefärbten Massen reducirten die alkalische Kupferlösung nur, nachdem sie mit Schwefelsäure in reducirbaren Zucker invertirt waren.

Nach Behandlung des wässerigen Auszuges der Saamen mit Bleiessig, gutem Auswaschen des erhaltenen Niederschlages, Trocknen bei 100° C., Digeriren mit Weingeist, Zersetzen des Bleiniederschlags, im Weingeist suspendirt, mit Schwefelwasserstoff und Einengen des Filtrats wurde eine harzige zähe Masse erhalten, die sich in ein weisses oder weissgelbes Pulver bringen lässt, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, ebenso kaum löslich in Aether, aber leicht löslich in Weingeist ist. Dieselbe zeigte entschiedene Reactionen der Glucoside: besonders schön ist das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Wird die Masse mit dieser Säure schwach benetzt und gelinde erwärmt, so tritt eine schöne rothe Farbe auf; mit einigen Tropfen Wasser versetzt, verschwindet dieselbe wieder, und von neuem verdunstet und mit Schwefelsäure benetzt, kommt dieselbe wieder zum Vorschein. Nach diesem Verhalten kann ich diesen Stoff nicht mit dem Syringin identificiren und schlage den Namen Ibotin vor. Die syrupartigen, braungelben, caramelähnlichen, unkrystallisirbaren Massen scheinen Spaltungszucker und Mannitan zu sein; jedenfalls ist die Abwesenheit von Mannit erwiesen. Mit dem Pirosyringin von Kromayer stimmt genanntes Glycosid nach seinem Verhalten gegen Schwefelsäure auch nicht überein. Der Saamen enthält ausserdem noch ein fettes Oel, gegen 20 %, das viel Aehnlichkeit mit Olivenöl zeigt und in der Kälte erstarrt. Der Aschengehalt beträgt 3,422 %.

Berichtigung!

Im dritten Heft der Zeitschrift für analytische Chemie von Dr. Remigius Fresenius ist von Seite 340 ab des Breiteren über die von Hirsch verbesserte Wittstock'sche Spindel berichtet, und diese empfohlen.

Zu Ende dieses Berichtes wird kurz angegeben, dass ich „mit Hirsch nicht in allen Punkten einverstanden bin, und dem gegenüber die Vortheile der von Westphal verbesserten Mohr'schen Waage hervorhebe. Hirsch tritt meinen Behauptungen in einer Erwiederung entgegen"; **Jedoch**, fühle ich mich gedrungen hinzuzufügen, **ohne mich widerlegt zu haben.**

Bei dieser Gelegenheit mag mir die Berichtigung eines Fehlers gestattet sein, welcher sich zu Ende des letzten Absatzes auf Seite 143 meiner: „Bemerkungen" eingeschlichen hat.

Dort heisst es: dass die Empfindlichkeit der von Westphal construirten Waagen so gross ist, dass, wenn sie mit Weingeist eingestellt ist, und der Cylinder mit der warmen Hand umfasst wird, der Senkkörper nach 8—10 Secunden merklich **„in die Höhe steigt".** Diese vier letzten Worte sind falsch. Selbstverständlich kann in einer durch Erwärmen leichter gewordenen Flüssigkeit der Senkkörper nicht in die Höhe steigen, sondern **er sinkt**, und dieses Sinken ist am entgegengesetzten Ende des Waagebalkens durch in die Höhe Steigen der dort angebrachten, als Zunge dienenden Spitze zu beobachten.

Breslau im August 1878. *Hermann Werner.*

Nachweis von Indican im Harn.

Von W. Weber, Apotheker in Lich.

Um in dem Harn Indican nachzuweisen, bediente man sich seither gewöhnlich der Methode von Heller, welche darin besteht, dass man 3 bis 4 C.C. stark rauchender Salzsäure mit 20 bis 40 Tropfen des zu prüfenden Harns mischt

und unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zum Kochen erhitzt. Es tritt bei einigem Gehalt an Indican eine roth violette bis blaue Färbung ein, die, wie bekannt, von den, durch die Säure bewirkten Spaltung des Indicans, entstehenden Producten Indirubin und Indigoblau herrührt. Ausser diesen entstehen aber, aus dem Indican sowohl, als auch aus anderen im Harn enthaltenen Körpern, noch andere dunkle Farbstoffe, welche besonders bei einer geringeren Menge Indican im Stande sind, oben genannte roth violette bis blaue Farbe undeutlich zu machen und sogar ganz zu verdecken. Um in diesem Falle das Indican zu entdecken, war es nöthig, den Harn nach Schunk (Journ. f. pr. Chem. Bd. 75. pag. 378) zuerst mit Bleiessig auszufällen, das Filtrat im Ueberschuss mit Ammon zu versetzen, wobei Indican in Verbindung mit Blei gefällt wurde. Der gewaschene Niederschlag musste nun mit Schwefel oder Salzsäure zersetzt und filtrirt werden, wobei sich, wenn viel Indigo bildender Stoff zugegen war, der Niederschlag mit blauer Farbe überzog und ebenso das braune Filtrat sich mit einem blauen Häutchen bedeckte; war wenig zugegen, so soll sich nach 24 bis 48 Stunden auf dem Filter ein blaues Häutchen bilden. Diese Methode des Nachweises ist sehr umständlich und zeitraubend und bedarf zum Nachweise des Indicans im gesunden Harn einer grösseren Menge desselben. Ich bediene mich, um Indican im Harn nachzuweisen, selbst wenn der Harn auch sehr kleine Mengen enthält, wie dies bei normalem hellgelb gefärbtem Harn eines gesunden Menschen der Fall ist, einer Methode, welche sehr leicht und schnell auszuführen ist und nur eine kleine Menge Harn erfordert. Hiernach werden in einem 80 C.C. fassenden Reagircylinder 30 C.C. Harn mit ebensoviel conc. rauchender Salzsäure gemischt, die Mischung über der Lampe erwärmt (nicht zum Kochen erhitzt). Ein bis 2 Tropfen verd. Salpetersäure erhöhen die Empfindlichkeit. Die Farbe der Mischung wird hierbei immer dunkler und ist, wenn sie erhitzt ist, braun zu nennen; bei mehr Indican aber ist ein deutlicher roth violetter Stich zu bemerken. Um nun das Indirubin und Indigoblau bemerkbar zu machen, gebe ich,

nachdem die Mischung durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt ist, eine etwa 2 bis 3 Ctm. hohe Schichte Aether darauf, bedecke die Oeffnung des Cylinders mit einem Stückchen Papier und dem Daumen und schüttle tüchtig um. Nachdem sich der Aether wieder von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat, ist derselbe mit einem deutlichen blauen Schaum, bedeckt, dessen Farbe bei den kleinsten Mengen Indigoblau dann noch zu erkennen ist, wenn man durch den Schaum nahe vor das Auge gehalten, nach einer weissen hellen Wand sieht. Der Aether selbst unter dem Schaum ist schön rosen- bis carminroth oder violett gefärbt, während jetzt die darunter stehende wässerige Flüssigkeit eine hellere nur noch rein braune Farbe zeigt.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Beobachtung des blauen Schaumes einige Minuten erfordert; sollte aber während dieser Zeit die Reaction nicht deutlich hervorgetreten sein, so tröpfelt man einige Tropfen Weingeist auf den Schaum, wodurch dieser sehr schnell verschwindet und die obere Schichte durchsichtig wird. Auch die geringste Menge Indicans wird hierbei an der schönen blauen Farbe der oberen Schichte erkannt, aus welcher sich nach und nach Indigoblau zwischen beiden Flüssigkeiten absetzt, während Indirubin im Aether gelöst bleibt.

Ich habe nach dieser Methode Harn einer Anzahl Personen geprüft und gefunden, dass in jedem sich Indigo bildender Stoff mit grosser Sicherheit nachweisen liess, nur in wenigen Ausnahmen war im Harn verschiedenartig erkrankter Personen kein Indican nachzuweisen, während es mit der Genesung sogleich wieder im Harn erschien.

Ueber die Darstellung einzelner regelmässiger Krystalle in beliebiger Grösse.

Von Ferdinand Meyer, Apotheker in Geestemünde.

Schon seit 30 Jahren mit obigem Gegenstande beschäftigt, und mehrfach — so auch vor Kurzem wieder, in Folge

meiner auf der Gewerbeausstellung in Hannover während des gegenwärtigen Sommers befindlichen Sammlung solcher Krystalle — aufgefordert, das Verfahren ihrer Darstellung zu veröffentlichen, komme ich hiermit diesem Wunsche gern nach.

Man bereitet eine Auflösung irgend eines Salzes in Wasser so concentrirt, dass nach 24 stündiger Ruhe ein Theil des Salzes wieder krystallinisch ausgeschieden ist, giesst die überstehende Lauge ab, sucht einige der am besten ausgebildeten, zur Vergrösserung bestimmten Krystalle aus, und bringt sie auf eine Glasplatte, welche in einem mehr hohen als flachen Gefässe liegt. Hierauf löst man in einer geringen Menge der abgegossenen Lauge, je nach der Grösse der Krystalle, etwas von dem trocknen Salze wieder auf, setzt diese Lösung der ganzen Flüssigkeit zu, übergiesst damit die auf der Glasplatte befindlichen Krystalle, und stellt das Ganze an einen Ort, wo die Temperatur möglich gleichförmig ist, am besten in einen Keller. Zweckmässig hängt man in der Nähe einen Thermometer auf, um, bei etwaiger Temperatur-Veränderung, mehr oder weniger des Salzes wieder in der Lauge auflösen zu können. Dieses Verfahren wird alle 12—14 Stunden so lange wiederholt, bis die Krystalle die gewünschte Grösse erreicht haben.

Bei etwas concentrirterer Lösung erhält man selten gleich einzelne regelmässige Krystalle, was aber in den meisten Fällen nicht schadet, denn wenn dieselben nur auf einer Seite gut ausgebildet sind, so werden sie nach zwei- bis dreimaligem Umlegen auch auf den anfangs mangelhaften Seiten gut ausgewachsen sein.

Je grösser die Krystalle werden, um so mehr hat man darauf zu achten, ihnen die richtige Lage auf der Glasplatte zu geben; auch muss man, namentlich bei etwas concentrirter Lösung, die Krystalle jedesmal von anhängenden Unebenheiten behutsam befreien und sie dann wieder in die Lauge bringen.

Bei einer Alaunlösung wird meistens anfangs ein verschobenes Octaëder erhalten; man kann dasselbe eine ziemliche Grösse erreichen lassen und dann dadurch, dass es

immer auf die schmäleren Seiten gelegt wird, in ein reguläres überführen. Legt man es aber stets auf die beiden grössten Flächen, so behält der Krystall die Form eines verschobenen Octaëders bei.

Wie bekannt lassen sich mehrere isomorphe Salze schichtenweise übereinander krystallisiren ohne Aenderung der Krystallform. So überzog man einige Chromalaunkrystalle mit Alaun, und wog der grösste von ihnen über 3 Pfund.

Beim Alaun beobachtete ich stets, dass nach längerer Benutzung ein- und derselben Lauge die Krystalle anfingen, stumpfe Spitzen zu bekommen. Das trat sowohl bei regulären, als auch bei verschobenen Octaëdern ein, und zwar der Art, dass, statt 8 Flächen, bei ersteren 16 gleiche, bei letzteren 14 kleine und 2 grössere entstanden. Dasselbe tritt ein, wenn man mit kohlensaurem Kali etwas Thonerde fällt. Macht man dagegen mit etwas Schwefelsäure die Lauge sauer, so wird man selten Abstumpfung der Spitzen zu befürchten haben.

Ueberhaupt wurden bei allen Salzen, namentlich bei Zinkvitriol, Kupfervitriol, schwefelsaurem Nickeloxydul, Bittersalz, Seignettesalz, durch verschiedenes Legen der einzelnen Krystalle auch verschiedene Formen, natürlich desselben Systems, erhalten. Legt man Krystalle von Seignettesalz, die leicht gross zu erhalten sind, immer auf ein und dieselbe Seite der Länge nach auf die Glasplatte, so wird man zur Hälfte vollkommen ausgebildete Krystalle erhalten; legt man sie aber, auf ein und dieselbe Art, abwechselnd auf die zwei entgegengesetzten Längsseiten, so bekommt man die Krystalle nicht in so regelmässiger Form. Stellt man grosse Krystalle von Seignettesalz, selbst wenn sie nur halb ausgebildet sind, der Länge nach in die Flüssigkeit, und zwar abwechselnd auf die zwei Endseiten, so werden die Krystalle sich mit regelmässigen Längsflächen auf beiden Seiten sehr gut vergrössern.

Bei grossen Krystallen von Zinkvitriol, Nickelvitriol, Bittersalz gelang es nicht, nur die eine der Endflächen mit einem regelmässigen Kopfe zu bekommen; derselbe bestand

stets aus mehreren kleineren. Aus bekanntem Grunde wendet man mehr hohe als weite Gefässe am zweckmässigsten an. Zu concentrirte Lösungen geben unregelmässige Krystalle und Ansätze.

Es ist nicht rathsam, in eine wenn auch nur merklich warme Lösung Krystalle zu bringen, oder zu kalter Lösung, in welcher sich Krystalle befinden, heisse Lösung zu giessen, weil dadurch stets Risse und leichtes Zerbrechen der Krystalle zu befürchten ist. Wenn ein oder mehrere Theile eines Krystalles abgestossen waren, so gelang es stets, dieselben durch die erwähnte Behandlung wieder völlig herzustellen. Von einem Chromalaunkrystall waren über 10 g. abgestossen; nachdem bei demselben das obige Verfahren 14 Tage lang fortgesetzt worden war, hatte sich die Spitze wieder völlig hergestellt.

Haben die Krystalle die gewünschte Grösse erreicht, so ist es gut, sie in weniger concentrirte Lösungen und zwar mehrere Tage hindurch, am besten an einem Orte, wo selbst die Temperatur sich vermindert, zu stellen, wodurch die Flächen glatt, ausgefüllt und die Kanten scharf werden.

Wie die Krystallisation der Metalle (Zink, Antimon, Wismuth) erzielt wird, ist bekannt. Man bringt sie zum Schmelzen, lässt bis so weit abkühlen, dass eine Kruste entsteht, stösst diese ein und giesst den noch flüssigen Theil aus.

B. Monatsbericht.

Meteoreisen.

Damour machte ein in Santa Catarina in Brasilien gefundenes metallisches Eisen, dem man meteorischen Ursprung zuschreibt, zum Gegenstande seiner Untersuchung.

Die chemische Analyse dieses Metalles, das sich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen feuchten Sauerstoff, verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure auszeichnet, hat folgende Werthe ergeben:

Eisen . .	63,6	%.
Nickel . .	33,9	-
Kobalt . .	1,4	-
Schwefel .	0,1	-
Kohle . .	0,2	-
Silicium .	0,01	-
Phosphor .	0,05	-

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass die in dem Metall enthaltenen geringen Mengen von Kohlenstoff und Silicium ähnlich sind den in besseren Eisensorten gefundenen Mengen. Ferner weicht die gefundene Nickelmenge erheblich von den in bis jetzt gefundenen Meteoreisen constatirten ab. (*Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tom. XXVI. pag. 149.*) Dr. *E. H.*

Nickelerze.

H. Laspeyres untersuchte:

1) Polydimit, ein neues Nickelerz. Es findet sich im Siegen'schen, decrepitirt vor dem Löthrohre so stark, dass man es vor den Löthrohrversuchen in einem geschlossenen Kolben zerspringen lassen muss. Stärker im Kolben erhitzt giebt es etwas gelbes Sublimat von Schwefel und Spuren von Schwefelarsen. Der Rückstand schmilzt auf Kohle leicht zu schwarzgrüner, magnetischer Kugel. Es ist völlig unlöslich in Salzsäure, wird hierdurch von fremden Einschlüssen von Blende und Wismuthglanz befreit. Die durch HCl gereinigten Krystalle geben, zum feinsten Pulver zerrieben, selbst bei tagelangem Kochen mit concentrirter HCl, an diese keine Spur mehr ab. Die so gereinigte Substanz enthält nur Nickel, Schwefel, kleine Mengen Eisen, Spuren Arsen, Antimon und Kobalt. Die Analyse ergab:

Nickel } .	53,131 %.
Kobalt } .	(incl. Spur Kobalt)
Eisen . .	4,122 %.
Schwefel .	39,194 -
Arsen . .	2,303 -
Antimon .	1,151 -
	99,901 %.

Die kleinen Mengen Eisen und die nur durch die Methode mit KNO^2 quantitativ bestimmbaren Spuren Kobalt darf man wohl nur als isomorphe Vertreter von Nickel annehmen,

da leicht kenntlicher gelber Schwefelkies oder Binarkies in dem lichtgrauen Erze nicht beobachtet werden können. Welche Rolle Arsen und Antimon spielen, lässt sich mit Sicherheit nicht ermitteln; bei ihrer geringen Menge ist es aber von keinem Einfluss auf die Formel des Polydimit, welche Arsen-(Antimon-) Nickel-Schwefelverbindung man als Verunreinigung des Schwefelnickels annimmt. Die empirische Formel des Polydimit ist $\overset{II}{R}^4 S^5$. Dieselbe krystallisirt stets nur als Octaëder. Volumgewicht 4,808 — 4,816. Auf frischem Bruche oder mit Salzsäure und Schwefelkohlenstoff (von anhängendem Schwefelstaub) gereinigt, ist die Farbe des Polydimit sehr lichtgrau, fast wie Weissnickelerz oder lichter Speiskobalt.

2) Saynit. H. Laspeyres weist nach, dass der Saynit oder wie er zuerst von seinem Entdecker F. von Kobell genannt wurde, Nickelwismuthglanz, ein äusserst seltenes Mineral von der Grube Grünau im Sayn-Altenkirchen'schen, kein Mineral, sondern ein Mineralgemenge ist wesentlich von Polydimit mit Wismuthglanz. (*Journal f. pract. Chemie. Bd. 14. S. 397.*) *C. J.*

Kobaltspath.

G. Weisbach fand auf der Grube Daniel bei Schneeberg ein äusserlich schwarzes, innerlich aber erythrinrothes Kobaltmineral. Die von Cl. Winkler ausgeführte chemische Untersuchung ergab die interessante Thatsache, dass dieses Mineral ein natürliches kohlensaures Kobaltoxydul ist; es hat desshalb die Bezeichnung Kobaltspath erhalten. Der Kobaltspath wird von HCl oder HNO^3 in der Kälte wenig angegriffen, beim Erwärmen aber unter lebhafter Kohlensäureentwicklung aufgelöst. Sein Pulver ist rosenroth; schon beim gelinden Erhitzen verliert es seinen Kohlensäuregehalt und geht in schwarzes Kobaltoxyduloxyd über.

Die Analyse des Minerals ergab:

Co O . .	58,86 %.
Ca O . .	1,80 -
Fe^2O^3 . .	3,41 -
CO^2 . . .	34,65 -
H^2O . .	1,22 -
	99,94 %.

Da das gefundene Eisen als $Fe^2 O^3$ vorhanden war, wird es nicht zur Constitution des Minerals gehören; es lässt sich vielmehr annehmen, dass es in Gestalt von Hydroxyd eine Verunreinigung desselben bildete. Dagegen fungirt das Calcium als Vertreter des Kobalts, so dass nach Umrechnung von CaO auf CoO der Kobaltspath als $CoCO^3$ zu betrachten ist. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 16. S. 89.*) *C. J.*

Leadhillit.

H. Laspeyres hat in Folge neuerer Analysen die Identität des schottischen Leadhillit (hydratisches Bleicarbonat + Sulfat) mit dem sardinischen Manit festgestellt. Beide haben dieselbe Zusammensetzung und gleiche empirische Formel: $H^{10} Pb^{18} C^9 S^5 O^{56}$.

Zwischen 250—290° tritt alles Wasser aus, während die Kohlensäure erst bei höherer Temperatur und vollständig nur durch stärkere Rothgluth ausgetrieben werden kann. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 15. S. 317.*) *C. J.*

Electricität des Mineralwassers zu Bithaine.

Nach Guyot ist in Bithaine (Arrondiss. de Leure (Haute-Saône) eine bittersalzhaltige Quelle, welche electrische Eigenschaften besitzt.

Wird in das Porzellangefäss eines Elementes Bithainer-Wasser und in das poröse Gefäss desselben Elementes Velleminfroyer Wasser (Haute-Saône) gegossen, so ist ein electrischer Strom hergestellt, dessen Intensität mit dem Galvanometer gemessen werden kann. Werden die Electroden eingesenkt, so tritt eine Abweichung nach rechts bis zur 40. Theilung des Zifferblattes ein und unterlässt die Nadel darnach nicht zu schwingen, um nach und nach auf 25, 17 und 13° zurück zu fallen.

Wird das Velleminfroyer Wasser durch eine Jodlösung, welche 0,007 g. in 1 Liter enthält, ersetzt, so tritt eine Abweichung von 35° ein und die Nadel fällt nach einigen Minuten auf 17°, wo sie ruhen bleibt.

Ridaux et Guyot untersuchten die electrischen Eigenschaften der gypshaltigen Magnesiaquellen Saint-Michel und Source Jacquez bei Velleminfroy und fanden, dass diese

Wässer electrische Eigenschaften besitzen, welche der Galvanometer deutlich anzeigt, und dass sie in Gegenwart anderer Mineralwässer ein Element ausmachen, dessen Intensität nach den Entfernungen der Magnetnadel desselben Apparates kann beurtheilt werden und dass diese Intensität veränderlich ist, je nach der grösseren oder kleineren Menge Gas, welche diese Wässer enthalten. (*Répertoire de Pharm. Février 1877. pag. 71.*) *Bl.*

Schwefelwasserstoff in alkalischen Säuerlingen.

Nach R. Fresenius enthält das Birresborner Mineralwasser Schwefelwasserstoff, was von H. Vohl in Cöln mit den Worten bestritten wurde: „Eine derartige Behauptung bekundet eine auffällige Unkenntniss des Verhaltens von H^2S gegen eine eisenhaltige, alkalische Flüssigkeit. Ein Wasser, welches neben kohlensauren Alkalien sowohl Eisenoxydul gelöst, wie auch Eisenoxydhydrat suspendirt enthält, lässt die Entwicklung von H^2S nicht zu“.

Fresenius weist diese Bemerkung nunmehr zurück, indem er zunächst darauf aufmerksam macht, dass eine durch freie CO^2 saure Flüssigkeit, wie das Birresborner Wasser, keine alkalische Flüssigkeit ist, wie ja auch nach Liebig die Kaiserquelle, die Corneliusquelle, die Rosenquelle und Quirinusquelle zu Aachen neben doppelt kohlensaurem Natron, freier Kohlensäure und doppelt kohlensaurem Eisenoxydul Schwefelwasserstoff enthalten. Bei der Kaiserquelle in Aachen befindet sich sogar nach Liebig und Bunsen in den aufsteigenden Gasen freies Schwefelwasserstoffgas. Ferner zeigen viele Eisenquellen neben doppelt kohlensaurem Natron und freier CO^2 einen geringen Gehalt an H^2S, so die Schwalbacher, die Eisenquellen von Bad Nendorf und andere. Man erkennt ihn am leichtesten, wenn man das der Quelle frisch entnommene Wasser in halbgefüllter Flasche schüttelt und daran riecht. Fresenius stellte noch folgende Versuche an mit Schwalbacher Weinbrunnenwasser:

1) Versetzt man 50 C.C. des Wassers mit 0,2 C.C. gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, so bleibt es längere Zeit ganz unverändert, erst bei längerem Stehen ($^1/_2$ — 1 Stunde) färbt es sich etwas schwärzlich.

2) Bringt man in ein 60 C.C. fassendes Stöpselfläschchen 50 C.C. Weinbrunnenwasser, so bleiben die Flüssigkeiten

einige Minuten ganz farblos, dann sieht man, wie von oben, also von der Schicht, wo die Mischung mit in Berührung, nach unten fortschreitend Schwärzung eintritt.

3) Bringt man in gleichbeschaffene Stöpselfläschchen erst 1 C.C. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, füllt dann die Fläschchen mit obigem Wasser ganz voll und verstopft, so bleibt der Inhalt etwa eine halbe Stunde ganz farblos, erst dann tritt allmählich eine Schwärzung ein.

4) Die in 3. beschriebenen Erscheinungen treten schneller ein, wenn man grössere Mengen Schwefelwasserstoffwasser verwendet, aber selbst bei Anwendung gleicher Volumina erfolgt die Schwärzung nicht sofort.

5) Versetzt man dagegen das mit etwas Schwefelwasserstoffwasser gemischte Wasser mit Ammoniak, macht man also das vorher durch freie CO^2 saure Wasser alkalisch, so erfolgt die Schwärzung sofort.

Aus obigen Angaben wie aus diesen Versuchen folgt also mit Bestimmtheit, dass in Mineralquellen H^2S neben $NaHCO^3$, freier CO^2 und $FeH^2(CO^3)^2$ in Lösung sein kann. Die Körper befinden sich in einem Gleichgewichtszustande, der so lange bleibt, als die Verhältnisse, unter denen er entstanden ist, sich nicht ändern. Erst wenn eine Störung desselben herbeigeführt wird, was namentlich durch Lufteinwirkung der Fall, erfolgt, besonders bei Anwesenheit etwas grösserer Schwefelwasserstoffgehalte, Ausscheidung von Schwefeleisen. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 688.*) *C. J.*

Schwefelwasserstoffgehalt des Birresborner Mineralwassers.

Zur Fresenius-Vohl'schen Controverse über den Gehalt bez. Nichtgehalt an H^2S der Birresborner Quelle erwähnt nunmehr letzterer, Fresenius habe jedenfalls den Eisenoxydhydratgehalt des betreffenden Wassers übersehen. Vielfache Versuche an der Quelle selbst haben Herrn Vohl bezüglich eines Schwefelwasserstoffgehaltes stets negative Resultate gegeben. Die von Fresenius als Beispiele herangezogenen Quellen zu Aachen, Burtscheid und Landeck enthielten allerdings neben doppeltkohlensaurem Natron, freier CO^2 und doppelt kohlensaurem Eisenoxydul Schwefelwasserstoff. „Setzt man jedoch, fährt Vohl fort, einem solchen Wasser aufgeschlämmtes Eisenoxydhydrat zu, so bildet sich sofort FeS

und war die zugesetzte Menge dem Schwefelwasserstoffgehalt entsprechend, so ist eine Entwicklung von H^2S unmöglich. Da nun in der Birresborner Quelle (in dem in ihr suspendirten ocherartigen Absatze) freies Eisenoxydhydrat vorkommt, so kann von einem Schwefelwasserstoffgehalt dieses Wassers nicht die Rede sein.“ (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 1214.*) *C. J.*

Entstehung der natürlichen Schwefelwasser.

Gegenüber der ziemlich allgemein geltenden Ansicht, dass die Schwefelwasser durch Einwirkung von organischen Stoffen auf vorhandene gelöste Sulfate und deren Reduction zu Sulfiden entstehen, stellt Plauchud die Behauptung auf, dass nicht sowohl organische, als vielmehr organisirte Körper die bezeichnete Wirkung ausüben.

Er brachte in eine erste Reihe von Kolben eine Lösung von schwefelsaurem Kalk in Wasser nebst einem Zusatz verschiedener Kohlehydrate, in eine zweite Kolbenserie zur gleichen Sulfatlösung mit etwas von dem wohlausgewaschenen bräunlichen Schlamm, welcher sich in dem Becken einer gefassten natürlichen Schwefelquelle abgesetzt hatte, und endlich in eine dritte Reihe von Kolben, welche in gleicher Weise, wie die zweite beschickt wurden, fügte er einige passend gebogene Glasröhren so ein, dass der Inhalt nach der Füllung gekocht werden konnte, was auch geschah.

Während nach vier Monaten in der ersten und dritten Kolbenreihe keine Reduction, kein Entstehen von Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetallen zu bemerken war, zeigte sich der Inhalt der zweiten Serie nach kurzer Zeit in Schwefelwasser verwandelt, ein Vorgang, der sich immer aufs Neue wiederholte, wenn das so entstandene künstliche Schwefelwasser vorsichtig vom Bodensatze abgegossen und durch frische Gypslösung ersetzt wurde. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. 4. Série. Tome XXV. p. 180.*) Dr. *G. V.*

Analyse der beiden Mineralquellen „Elisabeth und St. Marie“ des Bassins zu Vichy.

Nach Magnier de la Source enthält 1 Liter dieser Quellen:

	St. Marie.	Elisabeth.
Chlornatrium	0,515	0,503
Doppeltkohlens. Natron .	6,121	5,843

	St. Marie.	Elisabeth.
Doppeltkohlens. Kali .	0,258	5,843
- Lithion	0,002	-
- Magnesia	0,161	0,133
- Kalk .	0,353	0,365
Eisenoxyd	0,033	0,010
Aluminiumoxyd . . .	0,0015	Spuren
Schwefels. Kalk . . .	0,306	0,294
Kiesel	0,019	0,016
Arseniksaures Natron .	0,002	0,002
Phosphorsäure	Spuren	Spuren
Kupfer	-	-
Organische Stoffe . .	-	-
Der Gesammtrückst. war	5,5045	5,008

(*Répertoire de Pharmacie. No. 9. Mai 1877. p. 268.*) *Bl.*

Analyse des Grubenwassers aus der Bleigegend des südwestl. Missouri.

Nach Chas. Williams enthält dieses Wasser per Gallone 231 C.″ in Granen wie folgt:

	I.	II.
Chlornatrium . . .	0,16032	0,18094
Schwefels. Natron .	0,49009	0,48331
Schwefels. Kali . .	0,31879	0,33772
- Kalk . .	27,98303	28,31665
- Magnesia .	2,74152	2,23635
- Baryt . .	0,08164	0,07115
- Zink . .	13,14142	13,08099
- Kupfer .	0,01711	0,01171
- Alaunerde .	0,58649	0,69906
Kohlensauren Kalk .	4,58545	4,48954
Kohlensaures Eisen .	2,29817	2,73376
- Mangan	Spuren	Spuren
Arsenige Säure . .	0,11887	0,15193
Antimonsäure . . .	0,12232	0,13022
Kieselsäure	0,81645	0,64033
Organische Stoffe .	4,14058	3,63904
	57,60315	57,20170.

Von Blei wurden keine Spuren gefunden. (*American Chemist. January 1877 No. 79. pag. 246.*) *Bl.*

Quecksilber in Mineralwasser.

Nach Carrigou soll die source du Rocher, au mont Cornadore (Saint-Nectaire-le-Haut, Puy-de Dôme) eine geringe Menge Quecksilber enthalten und mit anderen sehr seltenen Metallen in diesem Wasser vorkommen, welches in geologischer Hinsicht ausserordentlich merkwürdig sein würde. (*Répertoire de Pharmacie. No. 10. Mai 1877. p. 302.*) *Bl.*

Den Wassergehalt des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids

bestimmte J. Thomsen von neuem und fand die Zusammensetzung desselben entsprechend der Formel $AuCl^4H + H^2O$, während es nach R. Weber $AuCl^4H + 3H^2O$ sein sollte. Die Darstellungsmethode war folgende: Reines Gold wurde in Salpetersalzsäure gelöst, mit einem Ueberschuss von HCl im Wasserbade eingedampft, bis eine Probe der Lösung auf einer Glasplatte erstarrte. Dann wurde die Lösung in einer durch frisch gebrannten Kalk getrockneten Atmosphäre der Krystallisation überlassen. Die erstarrte Masse wurde zerdrückt und über Kalk getrocknet, indem sie öfters zerrieben wurde, bis sie zuletzt ein feines, trocknes, hellgelbes Pulver bildete. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1633.*) *C. J.*

Reductionsmethode der Chlorplatindoppelsalze.

Duvillier empfiehlt als geeignetstes Mittel zur Wiedergewinnung des Platins aus den Chlorplatinchloralkalien, allmähliges Eintragen von 100 g. Chlorplatinchlorkalium in eine kochende Lösung von 50 g. ameisensaurem Natron und 50 C.C. Natronlauge (30° B) in 1 Liter Wasser. Die Reduction erfolgt augenblicklich unter Aufbrausen in Folge Entweichens der dabei entstehenden Kohlensäure. Man erhält eine Stunde lang im Kochen, wäscht das abgeschiedene Platinpulver nach dem Absetzen mit kochendem, Salzsäure enthaltendem Wasser gut aus und trocknet oder verwendet auch wohl das noch nasse Pulver direct zur Darstellung von Platinchlorid durch Lösen in Königswasser. (*Annal. de Chim. et de Physique. 5. Série. Tome X. pag. 572.*) Dr. *G. V.*

Oxydirtes Schwefelplatin.

Das chemische Verhalten und die Zusammensetzung des „oxydirten Schwefelplatins“ hat E. von Meyer genauer studirt. Das bisher kaum untersuchte, durch langsame Oxydation aus Zweifach-Schwefelplatin entstehende sogenannte „oxydirte Schwefelplatin“ besitzt Eigenschaften, welche im gewissen Sinne eminent katalytisch sind. Lässt man einen sehr langsamen Strom von Wasserstoff auf das oxydirte Schwefelplatin einwirken, so beobachtet man starke Temperaturerhöhung und eine reichliche Bildung von Wasser, gleichzeitig treten, wenn die Erwärmung zu bedeutend wird, geringe Mengen H^2S auf. Führt man nach Vollendung der Reaction dem abgekühlten Product Luft zu, so wird unter Wärmeentwicklung Sauerstoff aufgenommen, und die Substanz ist wieder fähig, Wasserstoff zu oxydiren.

Darstellung des oxydirten Schwefelplatins. PtS^2 wird durch Fällen einer Kaliumplatinchloridlösung mit H^2S erhalten, bildet so ein schweres, schwarzes Pulver, welches bei fortgesetztem Erwärmen auf oder über 100° sehr allmähliche Oxydation und partielle Zersetzung erleidet. Es enthält dann ausser Platin, Schwefel und Sauerstoff noch chemisch gebundenes Wasser, welches nicht ohne durchgreifende Zersetzung der Verbindung entzogen werden kann. Zahlreiche Analysen haben E. von Meyer ergeben, dass das oxydirte Schwefelplatin ein je nach Umständen verschieden zusammengesetztes Hydrat des für sich nicht existenzfähigen Platinsulfoxyds PtSO ist. Entweder das normale Hydrat $PtS\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, oder es entsteht aus diesem durch Zusammentreten zweier Molecüle unter Ausscheidung eines Mol. H^2O das Hydrat $\left.\begin{matrix}PtS\\PtS\end{matrix}\right\}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Das letztere ist für sich rein dargestellt worden. Es zerfällt bei 250° vollständig nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}PtS\\PtS\end{matrix}\right\}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = SO^2 + H^2O + Pt^2S.$$

Die Entstehung beider Verbindungen ist leicht erklärt durch die Annahme, dass in PtS^2 bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff das eine Atom S durch O ersetzt und gleichzeitig Wasser chemisch gebunden wird, während das Schwefelatom zu Schwefelsäure (resp. schweflige Säure) oxydirt wird. Folgende Gleichungen erläutern die Bildungsweise beider Hydrate:

$$\text{I.}\quad PtS^2 + 2H^2O + 4O = PtS\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H^2SO^4;$$

$$\text{II.}\quad 2PtS\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \left.\begin{matrix}PtS\\PtS\end{matrix}\right\}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H^2O.$$

Leitet man H^2S über oxydirtes Schwefelplatin, so wird unter starker Erwärmung reichlich Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden, wohl nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}PtS\\PtS\end{matrix}\right\}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2H^2S = (PtS)^2 + 3H^2O + S^2.$$

Die Ueberleitung von Chlor, durch Wärme unterstützt, verläuft analog, nur dass statt 2 Atome S 4 Atome HCl frei werden. Das Chlor wirkt dann bei Gegenwart des Wassers sofort oxydirend; ein Theil des Schwefels wird als Schwefelsäure abgespalten, während die regenerirte HCl grösstentheils entweicht. Auf Stickoxydul, N^2O, ist das oxydirte Schwefelplatin ohne Wirkung, ebenso auf Stickoxyd. Oxalsäure in wässriger Lösung wird in der Wärme sowohl für sich, als bei Gegenwart von H^2SO^4 zu CO^2 oxydirt.

Toluol wird partiell in Benzaldehyd übergeführt:

$$C^6H^5CH^3 + \left.\begin{matrix}PtS\\PtS\end{matrix}\right\}O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C^6H^5COH + 2H^2O + (PtS)^2.$$

Der Geruch nach Bittermandelöl, sowie die Bildung zahlreicher Benzoësäurekrystalle nach längerem Stehen an der Luft sind Beweis dafür, dass obige Reaction eingetreten ist. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 15. S. 1.*) *C. J.*

Ueber occludirten Wasserstoff im sogenannten explosiven Antimon.

Wird der officinelle Liq. Stibii chlorat. von 1,35 spec. Gew. mittelst einer Volta'schen Säule zerlegt, so erhält man nach Gore an der negativen, aus mehreren feinen Platindrähten bestehenden, Electrode einen liniendicken metallglänzenden Ueberzug, welcher beim leisesten Ritzen oder beim Aufschlagen eines electr. Funkens unter Erglühen mit starkem Geräusch und unter Ausstossung weisser Dämpfe zerspringt und von dem man bis jetzt glaubte, er bestehe aus reinem metall. Antimon in einem besonderen allotropischen Zustande.

Böttger hat nachgewiesen, dass dieser Ueberzug nicht nur aus Antimon allein, sondern auch aus Chlorantimon und occludirtem Wasserstoff besteht.

Dieser Wasserstoffgehalt im explosiven Antimon ist auch insofern ganz naturgemäss, weil bei der Electrolyse des Liq. Stib. chlor. am negativen Pole nicht die geringste Menge Wasserstoff austritt. (*Polytechn. Notizbl. Jahrg. XXXII. pag. 23.*) *C. Sch.*

Auffallende Lichtentwickelung bei der Oxydation metallischen Arsens.

Bringt man nach Böttger ein erbsengrosses Stück Arsen in einen mit Gyps ausgefütterten, mit langem Stiel versehenen Löffel und erhitzt durch die Löthrohrflamme und bringt dasselbe, nachdem die Lichtentwickelung begonnen, rasch in eine geräumige, mit Sauerstoff gefüllte Flasche, so fährt das Arsen zu leuchten fort und verwandelt sich vollständig in arsenige Säure. (*Jahresber. d. Phys. Vereins zu Frankft. a/M. Rechnungsjahr 1875—1876. p. 17.*) *C. Sch.*

Sublimirte Molybdänsäure.

Wenn man nach Dr. Stierlein aus molybdänphosphorsaurem Ammoniak die Molybdänsäure MoO^3 durch Sublimiren wieder zu gewinnen sucht, so erhält man dieselbe in äusserst dünnen, nach dem Erkalten weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Täfelchen von rhombischer Structur. Diese Täfelchen sind sehr zerbrechlich und theilen sich beim Druck zwischen den Objectgläsern zu feinen Nadeln. Täfelchen und Nadeln zeigen im Polarisationsmikroskope ein wundervolles Farbenspiel. Man findet alle Farben und Uebergänge, besonders wenn sich mehrere solcher Nädelchen kreuzen. (*Journ. f. pract. Chemie. Bd. 14. S. 464.*) *C. J.*

Ueber die aus Phenol und Kohlensäure entstehenden mehrbasischen Säuren.

Bekanntlich stellte zuerst Kolbe durch Zuleiten von CO^2 zu erhitztem Phenolnatron und Phenolkali carboxylirte Phenole, Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, dar. Wie jedoch

Dr. H. Ost vor kurzem nachgewiesen hat, ist die Reaction mit der Bildung der beiden einbasischen Säuren nicht beendigt, sie geht bei höherer Temperatur weiter, es tritt noch ein zweites und drittes Kohlensäuremolecül in das Phenol ein, wodurch man eine Phenoldi- und eine Phenoltricarbonsäure erhält. H. Ost hat neuerdings seine Versuche über diesen Gegenstand fortgesetzt.

Zur Darstellung von Phenoltricarbonsäure $C^6H^2OH \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ COOH \end{matrix}$ wird scharf getrocknetes und gepulvertes Phenolnatron in einem geeigneten Apparat, der in einem Metallbad erhitzt wird, durch Einleiten von CO^2 zunächst bei niederer Temperatur in basisch-salicylsaures Natron verwandelt, dann wird bei verlangsamtem Kohlensäurestrom stärker erhitzt, bis ein in das Metall eingetauchter Papierstreifen sich ziemlich stark bräunt — circa 360°. Um eine gute Ausbeute an dreibasischer Säure zu erhalten, muss man der Reaction sehr viel Zeit lassen. Bei Anwendung von 900 g. Phenolnatron gebrauchte Verfasser 80—90 Stunden, bis die Kohlensäureaufnahme beendigt war.

Zur Reindarstellung wird die Säure zunächst in das Barytsalz übergeführt und dieses mit einem sehr grossen Ueberschuss von heisser Salzsäure zerlegt.

Die Dicarbonsäure erhält man leicht dadurch, dass man statt Phenolnatron ein inniges Gemenge von Phenolnatron und Phenolkali anwendet. Diese Mischungen geben mit CO^2 schon unter 250°, wo jedes für sich allein nur Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure liefert, neben diesen beträchtliche Mengen zweibasischer Säure, dagegen keine oder nur sehr wenig dreibasische. Die Reindarstellung der Phenoldicarbonsäure ist in Folge ihrer Schwerlöslichkeit sehr leicht.

Die zahlreichen Versuche, welche Dr. H. Ost anstellte, um noch mehr als drei Moleküle CO^2 in das Phenol einzuführen, sind ohne Erfolg geblieben. Eine kleine Menge basisch-phenoltricarbonsaures Natron wurde 4 Tage und 4 Nächte ununterbrochen im Kohlensäurestrom auf die höchste Temperatur erhitzt, welche das Salz ohne wesentliche Zersetzung auszuhalten vermag. Die hierauf abgeschiedene Säure war unveränderte Phenoltricarbonsäure. *Journ. f. pract. Chem. Bd. 15. S. 301.*) *C. J.*

Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds.

Paroxybenzylalkohol $C^7 H^8 O^2 = C^6 H^4 <^{OH}_{CH^2 OH}$ erhält man, nach H. Herzfeld, indem man 1 Theil Paroxybenzaldehyd mit 10 Theilen $H^2 O$ zusammenrührt und nach und nach 40 Theile Natriumamalgam (3 procentig) hinzusetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich Krystalle aus, man trennt durch Filtration diese von der Flüssigkeit, neutralisirt das Filtrat vorsichtig mit stark verdünnter $H^2 SO^4$ und schüttelt mit Aether, welcher beim Verdunsten Paroxybenzylalkohol hinterlässt. Derselbe schmilzt bei 197,5°, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerlöslich in Benzol und Chloroform. Die ausgeschiedenen weissen Krystalle sind Hydroparoxybenzoïn $C^{14} H^{14} O^4$.

Nitroparoxybenzaldehyd $C^6 H^3 \begin{matrix} / OH \\ - NO^2 \\ \backslash COH \end{matrix}$, man mischt 3 Thle. Aldehyd mit 20 Theilen conc. $H^2 SO^4$ und setzt tropfenweise conc. HNO^3 hinzu, es tritt eine heftige, durch Abkühlen zu mässigende Reaction ein. Nachdem die Entwickelung von Gasblasen aufgehört hat, verdünnt man mit $H^2 O$, wobei sich Nitroparoxybenzaldehyd als goldgelbe Masse ausscheidet, die beim Umkrystallisiren aus Wasser schwachgelbe Nadeln bildet. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1267.*) *C. J.*

Methenyldiphenyldiamin.

Nach W. Weith entsteht das von Hofmann entdeckte Methenyldiphenyldiamin auch, wenn anilinhaltiges Cyanphenyl 1—2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten wird:

$$C^6 H^5 CN + C^6 H^5 H^2 N = C^{13} H^{12} N^2.$$

Ferner bildet sich das Methenyldiphenyldiamin auch beim Erhitzen von Ameisensäure und Anilin am Rückflusskühler. Bei der Destillation des Reactionsproductes geht von 250° ab eine braune, dickflüssige, rasch krystallinisch erstarrende Masse über, die schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, farblose, bei 135° schmelzende Nadeln von Methenyldiphenyldiamin liefert. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 454.*) *C. J.*

Triäthybenzylammoniumjodür.

V. Meyer zeigte vor Kurzem (Ber. d. d. chem. Ges.), dass der charakteristische Unterschied im Verhalten der Verbindungen

$N(C^2H^5)^3 + C^7H^7J$ und $N(C^2H^5)^2C^7H^7 + C^2H^5J$,

dass nämlich die erste der beiden Substanzen mit wässrigem HJ Jodbenzyl liefern, die zweite dagegen intact bleiben soll, nicht existirt, dass vielmehr beide mit HJ kein Jodbenzyl geben. A. Ladenburg suchte diese Beweisführung zu entkräften; in Folge dessen hat V. Meyer die Untersuchung von neuem aufgenommen und durch entsprechende Versuche nachstehende Sätze bewiesen:

1) Die Verbindung $N(C^2H^5)^3 + C^7H^7J$ liefert, auch wenn sie niemals eingedampft oder krystallisirt worden (Vermeidung einer Atomwanderung im Molecül), mit HJ keine Spur von Jodbenzyl.

2) Die genau nach Ladenburgs Vorschrift bereitete Lösung der Verbindung $N(C^2H^5)^3 + C^7H^7J$ enthält eine Beimengung, die ihr durch Schütteln mit Thierkohle und mit Aether entzogen werden kann. Die nicht mit Aether und Thierkohle behandelte Lösung giebt, mit HJ destillirt, geringe Mengen von Jodbenzyl. Die mit Aether und Thierkohle behandelte Lösung giebt, mit HJ destillirt, keine Spur von Jodbenzyl.

3) $\overset{v}{N}(C^2H^5)^3 + C^7H^7J$ und $N(C^2H^5)^2C^7H^7 + C^2H^5J$, welche beide im reinen Zustande mit HJ keine Spur von Jodbenzyl geben, erzeugen bei der für die Untersuchung in Betracht kommenden Behandlung leicht kleine Mengen harziger Verunreinigungen. Werden sie mit diesen gemengt, der Destillation mit Jodwasserstoff unterworfen, so liefern beide in gleichem Maasse Jodbenzyl.

4) Ein Unterschied zwischen den Verbindungen

$N(C^2H^5)^3 + C^7H^7J$ und $N(C^2H^5)^2C^7H^7 + C^2H^5J$

ist bis jetzt nicht constatirt worden.

Es scheint hiernach der alte Streit über die Werthigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen zu Gunsten der Fünfwerthigkeit entschieden zu sein. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 964.*) *C. J.*

Monobenzoyldimethylanilin

stellte O. Fischer dar. Ein Gemisch von Benzoësäure und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid wird im zugeschmol-

zenen Rohre 6—8 Stunden lang auf 180—200° erhitzt. Ueber der Phosphorsäure wird ein dickes Oel abgeschieden, welches man mit Aether aufnimmt, die ätherische Lösung zur Entfernung der unangegriffenen Benzoësäure zuerst mit Kalilauge, dann zur Entfernung des Dimethylanilins mit Salzsäure behandelt. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dickes Oel, welches fractionirt wird; man erhält hierbei ein bei 330—335° siedendes Oel, das nach mehrwöchentlichem Stehen vollständig erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther bekommt man das Benzoyldimethylanilin in schönen, weissen Nadeln von der Zusammensetzung $C^6H^5CO\ C^6H^4N(CH^3)^2$.

Mit Salpetersäure bildet es ein in warzenförmigen Krystallen krystallisirendes Binitroderivat. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 958.*) *C. J.*

Benzoylphenol

erhielten O. Doebner und W. Stackmann durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Phenol und Zinkoxyd neben Phenylbenzoat. Wird das Benzoylphenol $C^6H^5CO\ .\ C^6H^4OH$ in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt, so geht es unter Wasserstoffaufnahme in Benzhydrylphenol $C^6H^5C{<}{}^{H}_{OH}\ .\ C^6H^4OH$ über. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich dasselbe in grossen nadelförmigen Krystallen aus.

Beim Schmelzen mit überschüssigem KOH entweicht Benzol, und aus der Lösung des Rückstandes wurde nach dem Ansäuern durch Schütteln mit Aether Paraoxybenzoësäure erhalten. Die Reaction verläuft demnach im Sinne der Gleichung:

$$C^6H^5CO\ .\ C^6H^4OH + H^2O = C^6H^4{}^{OH}_{COOH} + C^6H^6.$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1969.*) *C. J.*

Nitrobenzoësäuren.

F. Fittica besteht in einer neueren Arbeit auf der Behauptung, eine vierte Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 127°) dargestellt zu haben.

An eine physikalische Isomerie zwischen den Nitrobenzoësäuren vom Schmelzpunkt 127 und 142° darf nach Fittica desshalb nicht gedacht werden, weil die letztere Säure nach bisherigen Versuchen nicht in erstere verwandelt und die Umwandlung dieser in jene nur vermittelst der Salze oder durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien, Erdalkalien oder starken Säuren erzielt werden kann. Sollte sich Fittica's Angabe bestätigen, was übrigens von einer Anzahl bedeutender Chemiker stark bezweifelt wird, so würde die Kekulé'sche Auffassung der Benzolconstitution einen argen Stoss erleiden, da nach derselben nur drei Nitrobenzoësäuren denkbar sind. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 481.*) *C. J.*

Zur Kenntniss der 3 isomeren Oxybenzoësäuren.

Der Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure theilt Dr. H. J. Smith eine Reihe von Versuchen mit, welche die bereits mehrfach ausgesprochene Erfahrung bestätigen, dass die Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, während die isomere Oxybenzoësäure darin von beiden beträchtlich abweicht.

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak in der Hitze zerfallen Salicyl- und Paraoxybenzoësäure in Kohlensäure und Phenol, während die weit stabilere Oxybenzoësäure hierbei das Nitril liefert. Ebenfalls verschieden verhalten sich die 3 Säuren bei der trocknen Destillation mit Rhodankalium. Auch hierbei liefert nur die Oxybenzoësäure das Nitril, während die beiden anderen Säuren sich in Phenol und Kohlensäure spalten.

Das Nitril der Oxybenzoësäure ist ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der bei 82° schmilzt. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht ein Mononitrosubstitutionsproduct, welches beim Kochen mit Alkalien eine Nitrooxybenzoësäure liefert. (*Journ. für pract. Chem. 16, 218.*)
C. J.

Derivate der Paraoxybenzoësäure.

Das Phenolkalium stellte Dr. O. Hartmann ganz rein dar, indem er in einer Wasserstoffatmosphäre zu einer bekannten Menge Phenol nach und nach die berechnete Menge

Kalium unter allmählig steigender Erwärmung zufügte. Das Kalium löst sich dabei vollständig auf, und die abgekühlte compacte Masse hat ein radial-strahlig krystallinisches Gefüge. Da sich bei niederer Temperatur aus Phenolkalium und CO^2 immer nur Salicylsäure bildet, so beginnt man am besten mit dem Einleiten der CO^2 erst bei 180°, wobei sich die Paraoxybenzoësäure bildet.

Das Natriumsalz derselben $C^6H^4OHCOONa + 5H^2O$ wird erhalten durch Neutralisiren der heissen, wässerigen Säurelösung mit Natriumcarbonat. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich bei möglichst niedriger Temperatur in schwach braun gefärbten, durchscheinenden Tafeln aus. Das auf dieselbe Weise erhaltene Kaliumsalz krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser.

Das Kadmiumsalz $(C^6H^4OHCOO)^2Cd$ krystallisirt aus heissen, concentrirten Lösungen in schönen Nadeln mit 4 Molecülen H^2O, beim langsamen Erkalten verdünnter wässeriger Lösungen mit 6 Molecülen.

Paraoxybenzamid wird am besten erhalten aus dem Aethyläther der Paraoxybenzoësäure mittelst H^3N. Der Aethyläther bildet sich beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung. Die Ueberführung desselben in das Amid gelingt am leichtesten mit möglichst concentrirtem wässrigen Ammoniak unter Druck und bei höherer Temperatur.

Das Amid krystallisirt in feinen haarähnlichen Nadeln beim raschen Erkalten, beim langsamen Erkalten aber in derberen, stark glänzenden, oft 3—4 Cm. langen Nadeln.

Das Paraoxybenzonitril oder Paracyanphenol C^6H^4OHCN bildet sich aus dem Amid und noch besser aus dem Ammoniaksalz der Säure durch rasche Destillation mit Phosphorsäureanhydrid. Das Nitril krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln, ist in kaltem Wasser wenig, besser in heissem löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

Vermöge seines alkoholischen Hydroxyls hat es noch die Fähigkeit, Salze zu bilden. Zersetzt man seine ätherische Lösung in der Kälte mit Natronlauge, so entsteht sofort eine Fällung des Salzes C^6H^4ONaCN. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 16. S. 35.*) *C. J.*

Ueber Amido- und Diazophosphenylsäure

berichten A. Michaelis und E. Benzinger.

1) Amidophosphenylsäure $C^6 H^4 NH^2 PO (OH)^2$, erhalten durch Reduction der Nitrophosphenylsäure mittelst Zinn und Salzsäure, bildet feine, weisse, glänzende Nadeln, in Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Amidophosphenylsaures Silber $C^6 H^4 (NH^2) PO^3 Ag^2$ entsteht als weissgelber Niederschlag beim Fällen von amidophosphenylsaurem Ammoniak mit Silbernitrat, ist in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. Das Kupfersalz $C^6 H^4 (NH^2) PO^3 Cu$ entsteht analog als blaugrünes Pulver.

2) Diazophosphenylsäure. Eine heisse Lösung von Amidophosphenylsäure in HNO^3 wurde anhaltend mit HNO^2 behandelt und dann eingedampft. Beim Erkalten schied sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus HNO^3 völlig weiss wurde und die Zusammensetzung von salpetersaurer Diazophosphenylsäure $PO^3 H^2 . C^6 H^4 N . N . NO^3 (+ 3 H^2 O)$ zeigte.

Das Kaliumsalz $C^6 H^4 N^3 O^3 PO^3 K^2 + H^2 O$ scheidet sich sofort in feinen gelben Nadeln aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung versetzt. Das Bariumsalz $C^6 H^4 N^3 O^3 PO^3 Ba + 3 H^2 O$ bildet rothgelbe, glänzende Nadeln. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 513.*) *C. J.*

Phenylphosphin.

H. Köhler und A. Michaelis stellten dasselbe folgendermaassen dar: 100 g. rohes (noch etwas freien Phosphor enthaltendes) Phosphenylchlorid wurde in überschüssigen Alkohol eingetragen, vom ausgeschiedenen P abfiltrirt und vom Filtrat der meiste überschüssige Alkohol im Kohlensäurestrom abdestillirt. Der Rückstand wird dann im CO^2 Strome weiter destillirt. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, einer leichteren, welche aus Phenylphosphin und etwas Benzol und einer schwereren, die aus Wasser besteht. Die Bildung des Phenylphosphins verläuft nach einer sehr einfachen und glatten Reaction. Wie phosphorige Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt, zerfällt phosphenylige Säure (aus dem Phosphenylchlorid durch Umsetzung mit Alkohol entstanden) in Phosphenylsäure und Phenylphosphin:

1) $4 H^3 PO^3 = 3 H^3 PO^4 + H^3 P$.

2) $3 C^6 H^5 PO^2 H^2 = 2 C^6 H^5 PO^3 H^2 + C^6 H^5 PH^2$.

Das Phenylphosphin bildet eine farblose Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruch, die bei 160° siedet.

Phenylphosphoniumjodid $C^6H^5PH^3J$; trockne HJ wird von Phenylphosphin begierig absorbirt, indem $C^6H^5PH^3J$ als weisse, krystallinische Masse entsteht.

Das Phenylphosphin oxydirt sich an der Luft sehr leicht. Leitet man Sauerstoffgas zu Phenylphosphin, so erhitzt es sich so stark, dass Entzündung eintritt. Kühlt man das Phenylphosphin jedoch durch kaltes Wasser, so erfolgt die Oxydation ruhiger. Es entsteht phosphenylige Säure als feste, weisse Substanz.

Diphosphenyl. $C^6H^5P . PC^6H^5$.

Phosphenylchlorid wirkt schon in der Kälte unter Salzsäureentwicklung auf Phenylphosphin ein, indem ganz glatt Diphosphenyl entsteht:

$$C^6H^5PH^2 + C^6H^5PCl^2 = C^6H^5P . PC^6H^5 + 2HCl.$$

Das Diphosphenyl entspricht in seiner Zusammensetzung ganz dem Azobenzol, man kann es desshalb auch als Phosphobenzol bezeichnen. Es bildet ein schwach gelbes Pulver, das in heissem Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich, in heissem Benzol leicht löslich ist. An der Luft oxydirt es sich allmählig zu Diphosphenyloxyd $(C^6H^5P)^2O$.

Chlor wirkt auf Phosphobenzol unter Feuererscheinung ein; die Reaction verläuft ruhiger, wenn man das Chlor mit CO^2 verdünnt. Es bildete sich eine Flüssigkeit, die sich nach der Destillation als reines Phosphenylchlorid erwies. Die Einwirkung des Chlors erfolgt als nach der Gleichung:

$$C^6H^5P . PC^6H^5 + Cl^4 = 2C^6H^5PCl^2.$$

In derselben Weise erhält man aus dem Diphosphenyloxyd Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid:

$$(C^6H^5P)^2O + Cl^4 = C^6H^5PCl^2 + C^6H^5PCl^2O.$$

Das Diphosphenyl schmilzt bei 149—150° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird es längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nicht mehr vollständig, sondern nur zu einer zähen, klebrigen Masse. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 807.*) *C. J.*

Phosphenyläther.

Phosphenyläther $C^6H^5P\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}$ bildet sich nach H. Köhler und A. Michaelis leicht durch Einwirkung von Phos-

phenylchlorid auf Natriumalkoholat, welches durch Erhitzen auf 200° völlig von Alkohol befreit war. Dasselbe wurde in einer Retorte mit Aether (wasserfrei) übergossen und dann allmählig die äquivalente Menge Phosphenylchlorid hinzugefügt. Die Reaction ist sehr lebhaft, so dass man die Retorte gut kühlen muss. Nach Abdestilliren des Aethers ging der Phosphenyläther bei 235° über.

$$2\,C^2H^5NaO + C^6H^5PCl^2 = 2\,NaCl + C^6H^5P\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}.$$

Derselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbarem Geruch.

In Wasser ist der Aether nicht löslich, wird aber allmählig davon zersetzt. Bringt man ihn mit wenig Wasser unter die Glocke der Luftpumpe über H^2SO^4, so erhält man eine dicke Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, den sauren Phosphenyläther $C^6H^5P\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}$. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 816.*) *C. J.*

Kresole und Kresotinsäuren.

Rud. Ihle versuchte, analog der Darstellung der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natronverbindungen der Kresole die Kresotinsäuren zu gewinnen.

Das Kresol nur durch fractionirte Destillation vom Naphtalin und Phenol zu trennen, ist nicht ausführbar. Zur Trennung vom Naphtalin behandelt man das rohe Kresol mit verdünnter Natronlauge, filtrirt vom ausgeschiedenen Naphtalin ab und entfernt aus dem Filtrat, worin noch Naphtalin in fein vertheiltem Zustand suspendirt ist, die letzten Spuren durch Einleiten von Wasserdampf. Eine Trennung vom Phenol lässt sich erreichen durch Ausschütteln mit Barytwasser, welches Phenol viel leichter löst, als Kresol. Das so erhaltene Kresol ist ein Gemenge von Isomeren.

Die Erwartung, dass sie analog der Scheidung des Kresols vom Phenol durch Schütteln mit Basen getrennt werden könnten, hat sich nicht bestätigt. Verfasser führte sie daher nach der Kolbe'schen Methode der Salicylsäuredarstellung in Kresotinsäuren über, um diese von einander zu trennen. Dies geschah durch fractionirte Fällung mit HCl aus einer verdünnten Lösung des Natronsalzes, wobei eine bei 173° und eine bei 115° schmelzende Kresotinsäure erhalten wurden. Letztere zeigt im hohen Grade die Eigenschaft, unter kochen-

dem Wasser zu schmelzen; ferner trübt sich eine heiss gesättigte wässrige Lösung derselben milchig, bevor die Säure selbst auskrystallisirt. Beide Eigenschaften hat die bei 173° schmelzende Säure nicht.

Darstellung der Kresole aus den Toluïdinen. Die Darstellung der Kresole aus den toluolsulfosauren Salzen durch Schmelzen mit KOH ist sehr langwierig und wenig ergiebig. R. Ihle empfiehlt die Ueberführung der Toluidine in die Kresole mittelst salpetriger Säure. 20 g. flüssigen Toluïdins wurden mit 35,5 g. H^2SO^4 vom spec. Gew. 1,45 gemischt, das gebildete Salz in Wasser gelöst und sodann in der Kälte eine Lösung von 16—17 g. KNO^2 hinzugefügt. Diese Verhältnisse entsprechen je einem Molecül. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, wobei sich das Kresol unter lebhafter Stickstoffentwicklung abscheidet:

$$2\,C^7H^7NH^2 + 2\,H^2SO^4 + 2\,KNO^2 = 2\,C^7H^7OH + K^2SO^4 + 2\,N^2 + H^2SO^4 + 2\,H^2O,$$

oder, abgesehen von der Bildung von Toluïdinsulfat, einfach entstanden durch Einwirkung der durch Schwefelsäure freigemachten salpetrigen Säure auf Toluidin:

$$C^7H^7NH^2 + HNO^2 = C^7H^7OH + H^2O + N^2.$$

Der Versuch gab an Ausbeute 70 % der theoretisch berechneten Menge Kresol, bei 188° siedend.

Aus festem Toluidin wurde Parakresol erhalten, schmelzend bei 36—37° und siedend bei 198°. Man erhält dies in zolllangen Prismen, wenn man eine grössere Menge, die etwas Feuchtigkeit enthält, an einen kalten Ort stellt. Das dem flüssigen Toluïdin entsprechende Orthokresol stellt eine unangenehm riechende, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit dar. Das fest gewordene Kresol schmilzt wieder bei circa 30°.

Darstellung der Kresotinsäuren.

Das Parakresolnatrium zeichnet sich vor dem Phenolnatrium dadurch vortheilhaft aus, dass es fast nicht hygroskopisch ist. Das Erhitzen unter Einwirkung von CO^2 bietet keine Schwierigkeiten dar. Der Process verläuft, wie bei der Darstellung der Salicylsäure:

$$2\left(C^6\begin{matrix}H^4\\CH^3\end{matrix}\Big\}\,ONa\right) + CO^2 = C^6\begin{matrix}H^3\\CH^3\\COONa\end{matrix}\Bigg\}\,ONa + C^6\begin{matrix}H^4\\CH^3\end{matrix}\Big\}\,OH.$$

Das Kresol geht rasch und farblos in die Vorlage über; aus dem Retorteninhalt wird nach dem Lösen in Wasser durch HCl Kresotinsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren schneeweiss erhalten. Sie schmilzt bei 148°.

Die aus der Natriumverbindung des Orthokresols erhaltene $C^6H^3OH\,CH^3COOH$ sieht gleichfalls der Salicylsäure täuschend ähnlich und schmilzt bei 159—160°.

Da die Kresotinsäuren der Salicylsäure sehr ähnlich sind, mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung geben und ebenfalls leicht löslich in Chloroform sind, keine Eigenschaft aber mit den Isomeren der Salicylsäure, der Oxy- und Paraoxybenzoësäure theilen, so liegt es nahe, die Kresotinsäuren als Derivate resp. Homologe der Salicylsäure aufzufassen. Da durch Versuche Ihle's nachgewiesen ist, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Kalium und CO^2 auf C^6H^5OH bei circa 220° keine Salicylsäure, sondern nur Paraoxybenzoësäure gebildet wird, so erwartete derselbe, dass sich in gleicher Weise mittelst Kalium eine moleculare Umlagerung der Kresotinsäure in Homologe der Paraoxybenzoësäure bewirken lasse. Diese Erwartung wurde jedoch nicht bestätigt. Das Kalium vermag gegen die der Salicylsäure fast in jeder anderen Beziehung so ähnlichen Kresotinsäuren die merkwürdige Eigenschaft, moleculare Umlagerungen zu bewirken, in keiner Weise zu äussern. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 14. S. 442.*) *C. J.*

Constitution der Chinasäure.

W. F. Hillebrand und R. Fittig stellten Versuche an, um über die Constitution der Chinasäure ins Klare zu kommen. Sie erhitzten den Aethyläther derselben längere Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, destillirten das überschüssige Anhydrid ab und liessen die zurückbleibende syrupförmige, beim Erkalten fest werdende Masse aus Wasser und nachher aus Aether umkrystallisiren. Es wurden schöne, rhombische Krystalle von Tetraacetyl-Chinasäureäthyläther erhalten:

$$C^6H^7(O-C^2H^3O)^4-CO-O-C^2H^5.$$

Durch diesen Versuch war die Gegenwart von vier alkoholischen Hydroxylatomen in der Chinasäure bewiesen. Es schien nun von Interesse, zu versuchen, ob die Chinasäure durch HBr in ähnlicher Weise wie die gleichfalls vier alkoholische Hydroxyle enthaltende Schleimsäure zersetzt wird. In rauchender HBr löst sie sich leicht auf; als in zugeschmolzener Röhre einige Zeit auf 130° erhitzt war, erstarrte der Röhreninhalt beim Erkalten vollständig. Als Hauptproduct waren entstanden Benzoësäure und Protocatechusäure. Ausser-

dem hatte sich eine sehr kleine Menge Parabromphenol gebildet und eine braune, amorphe in Wasser lösliche Masse, aus welcher keine bestimmte Verbindung abgeschieden werden konnte, die aber wahrscheinlich auch noch unangegriffene Chinasäure enthielt. Abgesehen von diesen unbedeutenden Nebenproducten, geht die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\left[C^6H^7\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}CO\text{-}OH\right] = C^6H^5COOH + C^6H^3(OH)^2COOH + 6H^2O.$$

Wie bei der Schleimsäure haben sich von jedem Molecül Chinasäure drei Molecüle H^2O abgespalten, es ist aber dadurch keine Oxybenzoësäure, wie man a priori vermuthen sollte, entstanden, sondern Benzoësäure und Dioxybenzoësäure.

Nach diesen Versuchen ist die Chinasäure als die einbasisch-fünfatomige Säure des Hexahydrobenzols zu bezeichnen. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 523.*) *C. J.*

Anthrachinon.

Ad. Claus hat die Beobachtung gemacht, dass eine kochende alkoholische Lösung von Anthracen beim Einleiten von Chlor oder beim Eintropfen von Brom nach kurzer Zeit Anthrachinon ausfallen lässt. Naphtalin lässt sich auf gleiche Weise nicht in Naphtachinon überführen. Wird ein Theil Anthracen in einem Kölbchen mit 4 bis 6 Theilen Alkohol übergossen, so dass es sich beim Kochen nur zum Theil löst, und dann in die siedende Flüssigkeit ein lebhafter Chlorstrom geleitet oder Brom eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine klare Lösung, die bei weiterer Zuführung des Halogens plötzlich stark aufwallt und das gebildete Anthrachinon ausscheidet, welches durch Waschen mit Alkohol und Natronlösung und Sublimation gereinigt wird.

Durch Natriumamalgam wird es in Hydroanthrachinon übergeführt. Bringt man Anthrachinon mit Natriumamalgam zusammen und übergiesst das Gemenge mit Wasser, so erhält man bei ruhigem Stehenlassen nach kurzer Zeit eine klare, tiefrothe Lösung von Hydroanthrachinon-Natron, die nach dem Abgiessen vom überschüssigen Amalgam beim Stehen

an der Luft allmählig, schneller beim Schütteln mit Luft, ihre Farbe vollkommen verliert und dabei feine Nädelchen von regenerirtem Chinon ausscheidet. Uebergiesst man Spuren von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so tritt nach ganz kurzer Zeit an der Berührungsfläche von Natriumamalgam und Alkohol die Bildung einer dunkelgrünen Zone ein, die beim leichten Schütteln die ganze Flüssigkeit prachtvoll grün färbt, aber beim Durchschütteln von Luft vollkommen verschwindet, um bei ruhigem Stehen nach kurzer Zeit von neuem zu erscheinen. Diese Erscheinung lässt sich mit Spuren von Anthrachinon, wenn genug Amalgam vorhanden ist, beliebig oft wiederholen. Aus den gefärbten Producten wird beim Schütteln mit Luft stets wieder Anthrachinon regenerirt.

Enthält der Alkohol noch eine Spur von Wasser, so tritt die oben beschriebene Rothfärbung ein und wiederholt sich nach dem Schütteln mit Luft um so öfter, je mehr Wasser vorhanden war. Es ist dies eine ausgezeichnet scharfe Reaction, um Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 925.*) *C. J.*

Umwandlung des Anthracens in Anthrachinon.

M. Haller behandelte 10 g. Anthracen, die er in Eisessig aufgelöst hatte, mit 30 g. chlorfreier Chlorchromsäure und goss die grün gewordene Flüssigkeit in destillirtes Wasser. Den hierbei entstandenen Niederschlag sammelte er auf einem Filter, wusch und trocknete ihn, worauf er einen Theil sublimirte, einen anderen in Alkohol löste.

Sowohl das Sublimat wie die durch Verdunsten des Alkohols erhaltenen Krystalle stellen prachtvolle Nadeln dar, die sämmtliche Eigenschaften des Antrachinons besitzen; sie lösen sich in Schwefelsäure mit gelbrother Farbe auf, und geben mit Pottasche geschmolzen eine violette Masse. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tome XXVI. pag. 149 u. 150.*) Dr. *E. H.*

Dinitrodimethylanilin.

Zwei isomere Dinitrodimethylaniline erhielt K. Mertens, indem er ein Gemisch von 10 Theilen Dimethylanilin, 110 Thle. Salpetersäure und 110 Thle. Wasser etwa 6 Stunden lang

sich selbst überliess. Hauptsächlich entstand ein prachtvoll krystallisirendes, bei 87° schmelzendes Dinitroderivat, welches in Alkohol löslich war und durch Kalilauge ganz glatt in reines Dimethylanilin und Kalium-A-Dinitrophenol gespalten wurde. Der isomere Körper entstand in kleiner Quantität, war ganz unlöslich in Alkohol (Trennung vom ersteren) und blieb auch von der stärksten, kochenden Kalilauge unangegriffen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 995.*) *C. J.*

Derivate des Dimethylanilins.

Die Derivate des Dimethylanilins studirte A. Weber.

1) Mononitrodimethylanilin $C^6H^4NO^2 . N(CH^3)^2$. Dimethylanilin wird in der 10—12 fachen Menge Eisessig nach und nach mit der theoretischen Menge HNO^3 versetzt. Die Reaction erfolgt unter starker Erwärmung. Beim Erkalten krystallisiren gelbe Nadeln, deren Abscheidung durch Wasserzusatz vollkommen gemacht wird. Durch Umkrystallisiren mit Thierkohle aus Alkohol werden sie rein erhalten.

2) Dinitrodimethylamin $C^6H^3(NO^2)^2 . N(CH^3)^2$ wird erhalten durch Einwirkung von HNO^3 auf eine concentrirtere Lösung des Dimethylanilins in Eisessig. Gelbe, bei 77° schmelzende Nadeln.

3) Monobromdimethylamin $C^6H^4BrN(CH^3)^2$ wird analog erhalten durch Einwirkung von Brom. Es krystallisirt in silberweissen, glänzenden Blättchen, die in Alkohol, Benzol nnd Aether sehr leicht löslich sind und bei 55° schmelzen. Bei 180—200° wird es durch concentrirte Salzsäure unter Bildung von Methylchlorid und Monobromanilin zersetzt:

$$C^6H^4BrN(CH^3)^2 + 2HCl = 2CH^3Cl + C^6H^4BrNH^2.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 762.*) *C. J.*

Tolylphenylessigsäure

erhielt H. Tanisch durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit Toluol und Zinkstaub. In vorwiegender Menge wird das Paraderivat gebildet. $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3C^6H^4 \end{matrix}\right\} CH . COOH$ schmilzt bei 115°, in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich und bildet ein aus öligen Tröpfchen bestehendes Sublimat, welches allmählig erstarrt. In kaltem Wasser ist die Säure

sehr wenig löslich, etwas leichter in heissem, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das Kaliumsalz krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in grossen, klaren Tafeln mit 4 Molecülen Krystallwasser; das Natriumsalz mit 6 H^2O. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Säure oxydirt, es bildet sich zunächst Tolylphenylketon; bei fortgesetzter Oxydation entsteht Benzoylbenzoësäure. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 996.*) *C. J.*

Bromnitrophenylessigsäuren.

P. Phillips Bedson erhielt durch Nitriren von Parabromphenylessigsäure zwei isomere Bromnitrophenylessigsäuren, die durch ihre Baryumsalze leicht zu trennen sind. Das schwer lösliche Baryumsalz giebt eine bei 112 — 115° schmelzende, das leicht lösliche eine bei 167 — 169° schmelzende Säure.

Die erstere ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in perlmutterglänzenden, schwach grünlich gelb gefärbten Nadeln.

Die letztere ist fast unlöslich in kaltem und schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt in beinahe farblosen, verzweigten Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 530.*) *C. J.*

Toluoldisulfosäure.

Zur Bereitung von Toluoldisulfosäure schmelzen R. Gnehm und K. Forrer 3 — 4 Thle. feste Schwefelsäure (die im Handel vorkommende feste, krystallisirte Schwefelsäure) in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade. In die geschmolzene Masse wird nach und nach 1 Theil Toluol in kleinen Portionen eingetragen; es tritt lebhafte Reaction ein und die Temperatur steigt bedeutend. Nachdem alles Toluol eingetragen, wird etwa 2 Stunden lang auf 150 — 180° und zuletzt kurze Zeit auf 200° erwärmt. Aus dem Reactionsproduct wird durch $BaCO^3$ Toluoldisulfosaurer Baryt erhalten. Derselbe entspricht der Formel

$$C^6H^3 \begin{matrix} CH^3 \\ SO^3 \\ SO^3 \end{matrix} > Ba + H^2O,$$

ist sehr leicht löslich in H^2O, aber nur schwer in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 542.*) *C. J.*

Chrisoïdin.

A. W. Hofmann berichtet über einen neuen orangerothen Farbstoff, der unter dem Namen Chrysoïdin seit Mitte des vorigen Jahres von einer Londoner Firma in den Handel gebracht wird. Der Farbstoff besteht aus gut ausgebildeten Krystallen, welche im reflectirten Lichte schwarzgrau erscheinen und einen ins grünliche spielenden Metallglanz zeigen, im durchfallenden Lichte dagegen tiefroth gefärbt erscheinen. Zerrieben bilden sie ein rothes Pulver. Die Krystalle sind in Wasser ziemlich löslich, sehr leicht in Alkohol, in Aether unlöslich. Die Analyse ergab, dass ein Chlorhydrat von der Formel $C^{12}H^{12}N^4, HCl$ vorlag. Die Base lässt sich sowohl durch H^3N als auch durch $NaOH$ in Freiheit setzen und scheidet sich als hellgelbe, flockige Masse ab, welche in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich ist. Obige Formel weist auf ein diamidirtes Azobenzol hin

$$C^{12}H^{12}N^4 = C^{12}H^8(NH^2)^2N^2.$$

Dieser neue Farbstoff liegt zwischen zwei altbekannten gerade in der Mitte, dem Anilingelb und dem von Martius entdeckten Phenylenbraun:

Monoamidoazobenzol $C^{12}H^9(NH^2)N^2 = C^{12}H^{11}N^3$ Anilingelb.

Diamidoazobenzol $C^{12}H^8(NH^2)^2N^2 = C^{12}H^{12}N^4$ Chrysoïdin.

Triamidoazobenzol $C^{12}H^7(NH^2)^3N^2 = C^{12}H^{13}N^5$ Phenylenbraun.

In der That stellt sich auch die Tinte des Chrysoïdins zwischen die des mono- und triamidirten Azobenzols. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 213.*) *C. J.*

Resorcintrisulfosäure.

Erhitzt man nach J. Piccard und A. Humbert krystallisirte Resorcindisulfosäure einige Stunden mit rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzener Glasröhre über 200°, so löst sie sich als Trisulfosäure auf. Zu ihrer Isolirung ist Baryumcarbonat nicht zu verwenden, da ihr Baryumsalz fast

ebenso unlöslich ist, als $Ba\,SO^4$. Nimmt man Kreide oder Bleiweiss, jedoch die Reaction sauer lassend, so bleibt auch unangegriffene Disulfosäure mit in Lösung, während bei Kalkmilch zwar eine Trennung von dieser eintritt, aber das trisulfosaure Salz mit Gyps gemengt ausfällt. Die Verfasser wählten diesen Weg, pressten den Rückstand ab und kochten mit Salzsäure aus. Diese wurde vom Gyps abgegossen und zur Entfernung aller Sulfate mit $Ba\,Cl^2$ im Ueberschuss ausgefällt. Das stark saure Filtrat, in welchem das trisulfosaure Baryum eine Zeit lang in Lösung bleibt, wurde mit soviel $H^3\,N$ versetzt, dass bei saurer Reaction ein partieller Niederschlag (Farbstoffe, Eisenoxyd, Thonerde des angewandten CaO) entsteht, und dann rasch filtrirt. Nach wenigen Stunden scheidet sich das resorcintrisulfosaure Baryum $[C^6\,H\,(OH)^2\,(SO^3)^3]^2\,Ba^3$ blendend weiss krystallinisch ab. Aus diesem Salze lässt sich die freie Säure durch Digestion mit $H^2\,SO^4$ erhalten. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 182.*) *C. J.*

Ein ätherartiges Derivat des Resorcins

erhielt L. Barth beim Behandeln des letzteren mit HCl unter erhöhtem Druck. Nach dem Lösen in Ammoniak und Fällen mit einer Säure stellt es hellbraune Flocken dar, die ausgewaschen und filtrirt nach dem Trocknen auf der Oberfläche einen prachtvollen, grünen Metallschimmer annehmen und nach dem Zerreiben ein intensiv scharlachrothes Pulver geben. Nach der Analyse hat es die Zusammensetzung $C^{12}\,H^{10}\,O^3$, wonach es aus 2 Mol. Resorcin unter Verlust von 1 Mol. $H^2\,O$ entstanden gedacht werden kann und eine Art Aether des Resorcins darstellt. Der Körper färbt Wolle und Seide, erstere fleischroth, letztere etwas intensiver gelbroth. Doch ist sein Färbungsvermögen nicht sehr bedeutend. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 308.*) *C. J.*

Resorcin, seine Darstellung und Eigenschaften.

F. Reverdin giebt eine Uebersicht über die Darstellungsarten des Resorcins, welches bekanntlich zur Gewinnung von Eosin bereits im Grossen fabricirt wird. Hlasiwetz und Barth entdeckten es in den Producten der Kalischmelze des Galbanumharzes, in gleicher Weise ist es aus Asa fötida, Sapanholzextract, Peucedanin, Brasilin zu erhalten. Interes-

santer noch ist seine Gewinnung aus verschiedenen Substitutionsproducten des Benzols und Phenols. Technische Verwerthung haben indess nur die Chlorbenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure erlangt.

1) Man behandelt Monochlorbenzol mit concentrirter Schwefelsäure; ersteres gewinnt man durch Einleiten von Chlor in mit etwas Jod oder Molybdänchlorür versetztes Benzol, es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von 130⁰ Siedepunkt.

2) Man lässt unter geeigneter Vorrichtung Benzoldampf durch auf 240⁰ erhitzte Schwefelsäure streichen. — Beide Säuren geben in der Kalischmelze Resorcin in befriedigender Ausbeute. Resorcin krystallisirt in Rhomben, schmilzt bei 104⁰ C., destillirt bei 272⁰. Von den drei möglichen Bihydroxylen des Benzols kommt dem Resorcin die Stellung 1 : 3 (meta) zu, während Brenzkatechin 1 : 2 (ortho), und Hydrochinon 1 : 4 (para) einnehmen. Charakteristisch sind für das Resorcin besonders die Fluorescinreaction von Baeyer und die auf Bildung einer Diazoverbindung beruhende Blaufärbung nach Weselsky. (*Monit. scientif. Juli 1876. 692.*)

C. E.

Oxyterephtalsäure.

Während die Hydroxylsubstitutionsproducte der Benzolsäure seit langer Zeit genau erforscht sind, waren Oxyderivate der Phtalsäuren noch so gut, wie unbekannt. G. A. Burkhardt hat dieselben nunmehr einem eingehenden Studium unterzogen.

1) Nitroterephtalsäure erhielt er durch allmähliges Eintragen von Terephtalsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Pyroschwefelsäure. Sie schmilzt bei 270⁰ C. und wird durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in die

2) Amidoterephtalsäure $C^6H^3(H^2N)(COOH)^2$ übergeführt.

3) Oxyterephtalsäure $C^6H^3(OH)(COOH)^2$. Amidoterephtalsäure wurde in Na HO gelöst, die verdünnte Flüssigkeit mit H^2SO^4 angesäuert und die erforderliche Menge Kaliumnitrirt in mässiger Lösung hinzugefügt. Beim Kochen verwandelt sich der zeisiggelbe Niederschlag der Amidosäure unter Stickstoffentwicklung in weisse, pulverige Oxyterephtalsäure. Dieselbe ist in H^2O schwer, in Alkohol, Holzgeist und Aether leicht löslich.

Bei der trocknen Destillation mit Sand spaltet sich die Oxyterephtalsäure in Phenol und Kohlensäure:

$$C^6 H^3 (OH) (COOH)^2 = C^6 H^5 OH + 2 CO^2.$$

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure spaltet sie sich in Oxybenzoësäure und Kohlensäure. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 144*). *C. J.*

Methyläther des Resorcins.

Man erhält nach J. Habermann die beiden Methylresorcinäther leicht, wenn man Resorcin (1 Molecül), Methylschwefelsaures Kali und Aetzkali (je 2 Mol.) gut gemischt in zugeschmolzenen Glasröhren 4—5 Stunden lang auf etwa 160° erhitzt. Die Umsetzung erfolgt besonders leicht, wenn man das Gemenge mit etwas absolutem Alkohol zu einem dicken Brei anrührt. Der Röhreninhalt wird mit viel Wasser und verdünnter $H^2 SO^4$ aufgenommen, diese Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit einer entsprechenden Wassermenge im Kolben mit vorgelegtem Kühler so lange gekocht, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt; dasselbe enthält das Dimethylresorcin, welches sich als farbloses Oel abscheidet und durch Ausschütteln mit Aether völlig erhalten wird. Die im Destillirkolben zurückgebliebene, braune Flüssigkeit enthält neben etwas Resorcin das Monomethylresorcin; man trennt sie durch fractionirte Destillation.

1) Monomethylresorcin $C^6 H^4 \begin{matrix} OCH^3 \\ OH \end{matrix}$, eine wasserklare oder schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit; es ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es siedet ohne Zersetzung bei 243—244° C. und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

2) Dimethylresorcin $C^6 H^4 \begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix}$ bildet ebenfalls ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser wenig, bei 100° reichlich löslich. Mit absolutem Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältniss mischbar.

Das Dimethylresorcin siedet bei 214—215° ohne Zersetzung und ist mit Wasser erhitzt schon bei 100° vollständig flüchtig. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 867.*) *C. J.*

Wirkung des Chlors und Broms auf Fuchsin.

Sind die Lösungen aus reinstem krystallisirten Fuchsin und Alkohol hergestellt, so werden dieselben, wie E. Schaer bemerkte, nach weiterem Verdünnen mit H^2O bis zur hellrothen Färbung durch einige Tropfen Chlor- oder Bromwasser oder durch minimale Mengen Bromdampf entfärbt. Sind die Lösungen hingegen aus unreinem Fuchsin oder Fuchsinmutterlauge bereitet, so führen dieselben öfters geringe Mengen unverändertes Anilin mit und es tritt dann eine Bleichung nicht ein. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jahrg. XV. pag. 99.*) *C. Sch.*

Zur Kenntniss der Rosolsäure.

C. Liebermann und F. Schwarzer fanden, dass der beim Zusammenbringen von Salicylaldehyd und conc. H^2SO^4 entstehende Farbstoff Rosolsäure ist. Diese Bildung lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass beim Beginn der Reaction ein Theil Salicylaldehyd durch Kohlenoxydabspaltung Phenol liefere. Dieser Ansicht entsprach durchaus der Versuch. Als bestes Verhältniss für die Rosolsäurebildung erwies sich ein Gemisch von 1 Theil Phenol auf $2^1/_2$ Theile Salicylaldehyd. Man fügt hierzu 1 Thl. conc. H^2SO^4, welche man vorher mit einem Drittel ihres Gewichts an Eisessig verdünnt. Die Rosolsäure bildet sich hier nach der Gleichung:

$$C^6H^6O + 2C^7H^6O^2 = C^{20}H^{14}O^3 + 2H^2O.$$

(*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 800.*) *C. J.*

Bildung der Rosolsäure aus Kresol und Phenol

bemerkte C. Zulkowsky. Wird ein Gemenge von 2 Molecülen Kresol, 1 Mol. Phenol und 3 Mol. Schwefelsäure mit gepulverter Arsensäure bis höchstens 120° erhitzt, so nimmt dasselbe sehr rasch eine tiefbraungelbe Farbe an und verdickt sich nach einigen Stunden stark. Aus dieser Masse lässt sich mittelst Wasser ein metallisch grüner, harzartiger Körper ausfällen, der alle Eigenschaften der Rosolsäure besitzt. Dieser Process bildet ein Analogon der Rosanilinbildung und eine Ergänzung der von Liebermann und Schwarzer gemachten Entdeckung, dass Rosolsäure auch aus Salicylaldehyd

und Phenol gebildet wird. Zulkowsky folgert aus diesen Reactionen für die Rosolsäure die Structurformel:

$$C^6H^3OH \begin{matrix} \diagup C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ O \end{matrix} \right. \\ | \qquad\qquad | \\ \diagdown C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ CH^3 \end{matrix} \right. \end{matrix} .$$

(*Ber. d. d. chem. Ges. X, 1201.*) C. J.

Neue Picramate.

Guyot stellte, indem er Ammoniakpicramat mit Chlorstrontium, Natron, Kalk und schwefelsaure Magnesia kochte, die entsprechenden Strontian-, Natron-, Kalk- und Magnesiapicramate dar, von der Formel $\left.\frac{C^6H^4N(NO^2)^2}{M}\right\}O$.

Ebenso Naphtalinpicramat, indem eine conc. alkoholische Lösung von Naphtalin und Picraminsäure gemischt und unter einer Glocke über Schwefelsäure abgedampft wurden. Asparaginpicramat erhielt er auf ähnliche Weise.

Alle diese Salze gaben schöne Krystalle, welche sämmtlich in Wasser löslich sind.

Die Picraminsäure wurde erhalten, indem krystallisirte Pikrinsäure in einer gesättigten Lösung von Schwefelammonium digerirt und nach der Filtration zur Trockne eingedampft wurde.

In dest. Wasser wieder aufgenommen, wurde es einer langsamen Krystallisation unterworfen. Das so erhaltene Ammoniaksalz wurde mit Silbernitrat gefällt, und das Silberpicramat mit Jodäthyl behandelt. Es bildet sich ein neuer Aether nach folgender Gleichung:

$$\left.\frac{C^6H^4N(NO^2)^2}{Ag}\right\}O + \frac{C^2H^5}{J} = \frac{J}{Ag} + \left.\frac{C^6H^4N(NO^2)^2}{C^2H^5}\right\}O$$

und aus diesen wurde die Picraminsäure gewonnen. (*Répertoire de Pharmacie. No. 8. Avril 1877. p. 233.*) *Bl.*

Eine eigenthümliche Wahrnehmung an Zincum sulfocarbolicum

hat F. Schneider gemacht. Er beobachtete nämlich, dass sich im Winter feine Krystalle an den Wänden absetzten, die im Sommer wieder verschwanden. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharmac. Jahrg. XV. pag. 76.*) *C. Sch.*

Diese Erscheinung ist wohl einfach darauf zurückzuführen, dass sich bei der Sommerhitze Sulfocarbolsäure verflüchtigt und den leeren Gefässraum ausgefüllt hat. Durch die Winterkälte hat sich dieselbe an die Gefässwände krystallinisch niedergeschlagen, um sich im nächsten Sommer aufs Neue zu verflüchtigen. Jedenfalls ist das Salz wohl in Wasser nach seiner partiellen Zersetzung nicht mehr vollständig klar löslich gewesen. *Schulze.*

Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin.

Nach A. Alterberg wird Chlor von geschmolzenem Nitronaphtalin ziemlich gut ohne Entwickelung von HCl aufgenommen. Wenn soviel Chlor aufgenommen ist, als dem Verhältniss $C^{10}H^{7}NO^{2} : Cl^{2}$ entspricht, so bildet das Product ein dickflüssiges, bei 0° nicht erstarrendes Oel, für welches sich aber keine Reinigungsmethode auffinden liess. Beim Erhitzen wird diese Verbindung zerstört unter Entwickelung von HCl und rothen Dämpfen. Die Nitrogruppe wird dabei zum Theil entfernt und liefert mit dem freigemachten HCl freies Chlor, das substituirend einwirkt. Das Endproduct ist daher ein Gemenge verschiedener Chlor- und Nitrochlornaphtaline. Bei der Rectification gehen zunächst grosse Mengen Monochlornaphtalin über, welches bei 254 bis 255° siedet; bei 280° destillirte ein in der Kälte allmählig zu körnigen Massen erstarrendes Oel, welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden Krystallschuppen krystallisirte und als bei 107° schmelzendes Dichlornaphtalin erkannt wurde. Bei 300° endlich ging Trichlornaphtalin über, welches in glänzenden, spröden, bei 103° schmelzenden Prismen krystallisirte. Alle drei Chlornaphtaline sind von den entsprechenden bisher bekannten verschieden.

Die über 305° übergehenden Antheile bestanden aus schön gelben Körpern, wahrscheinlich aus verschiedenen Chlornitroverbindungen. Sie konnten jedoch bis jetzt noch nicht getrennt werden; nur gelang es dem Verfasser, aus den schön ausgebildeten gelben Nadeln der verschiedenen Krystallisationen ein farbloses, in Alkohol sehr schwer lösliches Tetrachlornaphtalin durch wiederholtes Umkrystallisiren zu gewinnen. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 316.*) *C. J.*

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin

berichtet A. Alterberg.

Mononitrochlornaphtalin $C^{10}H^6ClNO^2$ wird erhalten, wenn man Monochlornaphtalin mit Salpetersäure von 1,4 unter Vermeiden aller Erwärmung behandelt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es hellgelbe, äusserst feine, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln.

α-Dinitrochlornaphtalin $C^{10}H^5Cl(NO^2)^2$ entsteht neben dem obigen, wenn bei schwacher Erwärmung nitrirt wird. Krystallisirt in langen gelben Nadeln, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und bei 106° schmelzen.

β-Dinitrochlornaphtalin wird neben der α-Verbindung erhalten, wenn mit rauchender Säure nitrirt und die Flüssigkeit stark erhitzt wird. Sie lässt sich leicht reinigen, da sie auch in siedendem Alkohol schwer löslich; aus Eisessig krystallisirt bildet sie blassgelbe, spröde, kurze Nadeln, die bei 180° schmelzen. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 927.*) *C. J.*

Bildung von Anilinschwarz

bemerkte Richard Meyer bei Reaction von Kaliumpermanganat auf schwefelsaures Anilin. Aus reinem Anilin wurde eine ziemlich conc. Sulfatlösung bereitet und diese dann noch mit einem bedeutenden Ueberschuss von H^2SO^4 versetzt. Eine gleichfalls nahezu concentrirte Lösung von $KMnO^4$ erzeugte in derselben einen tief olivengrünen, fast schwarzen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen durch Alkalien in das bekannte Blauschwarz übergeführt wird. Beim längeren Waschen mit Wasser reagirte das Waschwasser noch immer mit $BaCl^2$ auf Schwefelsäure. Der olivengrüne Körper scheint also ein Sulfat zu sein, welches schon durch andauerndes Waschen mit Wasser allmählig zersetzt wird. Durch energische Einwirkung von Chlorkalklösung geht das Schwarz in ein blasses Rothbraun über.

Durch diese Reactionen charakterisirt sich der erhaltene Körper als Anilinschwarz. Er löst sich in conc. H^2SO^4 leicht mit tief blauschwarzer Farbe. Giesst man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so erhält man augenscheinlich den ursprünglichen Körper als flockigen, olivenschwarzen Niederschlag wieder gefällt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 141.*) *C. J.*

Wirkung des Ammoniaks auf Rosanilin.

Man weiss, dass das Rosanilin mit Ammoniak eine farblose, in einem Ueberschuss desselben unter Veränderung lösliche Verbindung bildet, welche nur durch Dazwischenkunft einer Säure die Fähigkeit wieder erlangt, Gewebsfasern zu färben. Jacquemin hat nun gefunden, dass die Bildung jener Ammoniakverbindung nur allmählig stattfindet und erst nach einigen Tagen als vollendet gelten kann. Wenn man früher in die farblose ammoniakalische Lösung ein angefeuchtetes Stück Wollenstoff bringt und mässig, jedoch nicht bis zum Sieden erhitzt, so hat man das interessante zu einem Vorlesungsversuch vorzüglich geeignete Schauspiel, eine farblose thierische Faser sich inmitten einer gleichfalls farblosen Flüssigkeit in kurzer Zeit lebhaft und rein roth färben zu sehen. Nach Hofmann ist das Anilinroth die Verbindung einer an und für sich farblosen Basis mit einer Säure. Man kann nun nicht annehmen, dass die Wolle im Stande sein würde, die Trennung der einmal gebildeten Verbindung des Ammoniaks mit jener Säure und die Reconstituirung des Roths zu veranlassen, um sich mit letzterem zu vereinigen. Man muss vielmehr die Verbindung des Rosanilins mit dem Ammoniak als eine Molekularzusammensetzung betrachten, welche der Dissociation durch die Wärme unterliegt, worauf denn die Wollenfaser die Fähigkeit entwickelt, sich mit der vom Ammoniak losgelösten farblosen Basis zu vereinigen und ihr gegenüber die Rolle einer Säure zu spielen d. h. eine rothe Verbindung mit ihr zu bilden. (*Journal de Pharm. et de Chimie. 4. Ser. Tom. XXIII. pag. 173.*)

Dr. *G. V.*

Die Bildung von Naphtalin aus Terpenthinöl

konnte G. Schultz constatiren, als er Terpenthinöl durch eine glühende Röhre leitete. Dasselbe wird unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoffentwickelung in verschiedene Kohlenwasserstoffe verwandelt. Unterwirft man die in der Vorlage gesammelten Producte der fractionirten Destillation, so erstarren die bei 230—260° übergehenden Antheile bald zu einem Brei, aus dem man durch Filtriren, Absaugen und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol Naphtalin erhält. (*Ber. d. d. chem. Ges. IX, 548.*)

C. J.

C. Bücherschau.

Populäre Botanik oder fassliche Anleitung zur Kenntniss der Pflanzen für Schule und Haus von Ch. F. Hochstetter († den 20. Februar 1860) gewes. Phil. Mag. Professor und Stadtpfarrer in Esslingen. — Vierte vielseitig vermehrte und verbesserte Auflage neu bearbeitet von Wilhelm Hochstetter, K. Universitätsgärtner in Tübingen. — III. Band: Angewandte Botanik oder Beschreibung der in Deutschland, Oesterreich und der Schweiz am häufigsten cultivirten und der merkwürdigsten Nutz- und Zierpflanzen der kälteren Länder und heissen Erdstriche mit Einschluss der nutzbaren Farne und mit Ausschluss aller anderen kryptogamischen Pflanzen. — Stuttgart, Schickhardt & Ebner, 1877. — VIII. und 525 S., mit 84 Abbildungen auf 7 Tafeln.

Bereits im vorigen Jahrgang des Archivs der Pharmacie (Bd. 11, 382) haben wir auf die Bedeutung der Hochstetter'schen populären Botanik hingewiesen. Der nun vorliegende 3. Band derselben giebt die Beschreibung der Culturpflanzen, der Pflanzen, welche in Haus und Küche, in den Gewerben und Künsten, sowie in den Apotheken benutzt werden. Auch hier ist die jedenfalls originelle Eintheilung der Gewächse in „Gärten" beibehalten. Im ersten Garten werden behandelt die nutzbaren Holzpflanzen, unsere Obstbäume und Obststräucher, die Nutzbäume und Sträucher (Laub- und Nadelhölzer) der kälteren Zone, sowie die immergrünen Palmenhölzer der heissen Erdstriche. Dann folgen im zweiten Garten die nutzbaren Krautpflanzen, die Futterkräuter, die Gemüsepflanzen und die Handels- und Gewerbspflanzen. Der dritte Garten beschreibt die nutzbaren Graspflanzen, die Futter-, Getreide- und baumartigen ächten Gräser, sowie die unächten Gräser, die Binsen, Simsen und Kolbengräser. Der vierte Garten enthält die nutzbaren lilienartigen Pflanzen, die Nutz- und Zierzwiebeln, sowie die lilien- und orchisartigen Knollenpflanzen. Im fünften Garten sind die einheimischen und die ausländischen Wasserkräuter, im sechsten Garten die einheimischen und ausländischen nutzbaren Farne und im siebenten Garten die Arznei- und Giftpflanzen beschrieben. Als Anhang findet sich ein alphabetisches Verzeichniss der in der Homöopathie gebräuchlichen Pflanzen, sowie eine Abhandlung über die sogenannten Insecten fressenden Pflanzen. — Die Art der Behandlung ist wie in den früheren Bänden populär, ohne jedoch an wissenschaftlicher Strenge zu verlieren; die Gruppi-

rung ist nur im siebenten Garten, bei den Arznei- und Giftpflanzen, nach natürlichen Pflanzenfamilien vollzogen, in allen übrigen Gärten wird die Eintheilung nach rein practischen Principien gegeben. Die Beschreibung der einzelnen Arten ist kurz und bündig, mit deutlicher Hervorhebung der charakteristischen Merkmale, so dass wohl in den meisten Fällen auch exotische Gewächse, soweit sie in den Bereich der Cultur- und Nutzpflanzen gehören, mit Sicherheit nach diesem Buche bestimmt werden können. — Als einen ganz besonderen Vorzug dieser angewandten Botanik heben wir die zahlreichen geschichtlichen Nachweise über Entdeckung und Verbreitung der betreffenden Pflanzen durch den Menschen hervor! Was vom Weinstock, vom Baumwollenstrauch, Theestrauch, Kaffeebaum, von der Kartoffel, dem Tabak, den Getreidegräsern, dem Zuckerrohr geschrieben ist, wird Jedermann mit Interesse lesen. Sehr ausführlich sind die Coniferen, mit zahlreichen ausländischen Arten, behandelt, auch die stattliche Familie der Palmen, wie überhaupt in dem dendrologischen Theile des Buches, unseres Erachtens, der Glanzpunkt des ganzen Werkes liegt. Dazu kommt noch, dass unter den vielen trefflichen Abbildungen gerade die der Bäume oft Darstellungen von künstlerischer Vollendung zeigen, dem Buche zu wahrer Zierde gereichend. Seltsamerweise ist am Schlusse der Holzpflanzen (des 1. Gartens) die Rafflesia Arnoldi aufgeführt, diese wunderbare Riesenblume von Sumatra, welche wohl nicht hierher gehört, jedoch auch in keinem der anderen Gärten ein passendes Unterkommen gefunden haben würde. — Vielfach berücksichtigt sind auch die chemischen Bestandtheile der Gewächse, vorzüglich aus der Abtheilung der Arznei- und Giftpflanzen. Doch wird eine erschöpfende Behandlung nach dieser Richtung hin wohl Niemand von einem populär botanischen Buche erwarten und kleine Ungenauigkeiten wird der freundliche Leser gerne entschuldigen. So ist bei Atropa Belladonna wohl das Atropin, nicht aber das Belladonnin erwähnt. Chenopodium Vulvaria wird als „höchst widrig nach fauliger Häringslake riechend bezeichnet, ohne dass das diesen Geruch bedingende Trimethylamin genannt wird. — Mercurialis perennis wird als narkotisch-scharf und giftig angegeben, ohne Bezeichnung seiner Bestandtheile. Und doch ist diese Pflanze chemisch merkwürdig genug, nicht allein durch ihr von Prof. Reichardt entdecktes flüchtiges Alkaloïd, das Mercurialin, sondern auch durch ihren Farbstoff (Chromogen des Indigo), welcher letzterer schon im Herbarium der Pflanze eine blaugrüne Färbung verleiht. — Was schliesslich die Abhandlung über die Insecten fressenden Pflanzen anbetrifft, so anerkennt der Verf. die Fähigkeit dieser Pflanzen, Insecten zu fangen oder vielmehr festzuhalten, er verwirft aber ganz entschieden die Hypothese der Ernährung der Pflanzen durch solche gefangene Insecten. Indem Verf. sich zu der Ansicht des Dr. Regel in St. Petersburg bekennt, mit dessen Beobachtungen die seinigen genau übereinstimmen, reproducirt er wörtlich, was Dr. Regel 1875 in der „Gartenflora“ veröffentlicht hat.

...... „Gegen diese Hypothese, d. h. gegen Ernährung der Pflanzen durch gefangene Insecten sprechen die folgenden Thatsachen:

a) Die Blätter der Pflanzen sind als keine die flüssige Nahrung aufnehmenden Organe, sondern nur als die aufgenommene Nahrung verarbeitenden und dabei Feuchtigkeit und Gase ausscheidenden und nur gasförmigen Körper, d. h. Sauerstoff oder Kohlensäure aufnehmenden Organe bekannt. Hier aber sollten mit vollkommenen Wurzeln ausgerüstete Pflanzen plötzlich eine sehr concentrirte Nahrung aufnehmen,

welche Annahme schon von vornherein an innerer Unwahrscheinlichkeit leidet.

b) Die von den Blättern gefangenen Thierleichen trocknen entweder aus oder sie faulen, und in letzterem Falle bedingen sie nicht etwa bessere Vegetation, sondern gerade Verderbniss der betreffenden Blattgewebe, wie ich das bei Dionaea häufig gesehen, und selbst die Theoretiker, welche die Blätter Insecten fressen lassen, sagen da, dass das Blatt der Dionaea verderbe nach der zweiten oder dritten Mahlzeit und zwar durch Indigestion. Bei Drosera findet allerdings zuweilen stärkeres Wachsthum der zunächst liegenden Partien des Blattes, vielleicht auch zuweilen des ganzen Blattes statt. Ist das aber etwa eine einzeln dastehende, wunderbare Erscheinung? Wissen wir doch, dass überall da, wo an Pflanzengeweben Reibungen stattfinden, wo ferner Blätter von Insecten angestochen oder Eier in deren Zellgewebe gelegt werden, sofort Zellwucherungen stattfinden. Eine solche Zellwucherung, in Folge der durch die beständige Bewegung des Insectes entstehenden Reibung findet um so wahrscheinlicher statt, als Herr A. Batalin beobachtet hat, dass bei Drosera gerade an der Stelle, wo das Insect liegt, blasenförmige Aussenkungen an den Blättern entstehen.

c) Ist es Thatsache, dass unter Glasglocken cultivirte Dionaea, mit denen keine Insecten in Berührung kommen, viel kräftiger und gesunder gedeihen, als frei cultivirte, die man Insecten fangen lässt und dadurch gerade deren Blätter zum Absterben bringt. . . . .“ —

Ein alphabetisches Register, die botanischen wie die deutschen Namen enthaltend, schliesst das mit grosser Liebe geschriebene Buch, welches, zu dem sehr mässigen Preise von 10 Mark, eine solche Fülle von Lehrstoff umfasst, dass wir es allen Freunden der Pflanzenkunde bestens empfohlen halten wollen.

A. Geheeb.

Systematischer Gang der Löthrohr-Analyse von J. Landauer. Wiesbaden. C. W. Kreidels' Verlag. 1877.

Nach den eigenen Worten des Verfassers soll dieses kleine Buch keine neuen Reactionen mittheilen, sondern nur die bekannten Löthrohrproben zu einem schnell zum Ziele führenden Ausmittelungsverfahren vereinigen.

Nach Anführung der nothwendigen Reagentien theilt der Verfasser seinen Gang in zwei Abtheilungen ein: Vorprüfung und eigentliche Untersuchung. Die letztere theilt er in Untersuchung auf Basen und Untersuchung auf Säuren. Die einzelnen Reactionen sind tabellarisch aufgeführt und möglichst kurz ohne weiteren Commentar angegeben.

Für den Mineralogen und Hüttenmann dürfte das Werkchen recht brauchbar sein.

Jena. Dr. *Hertz.*

Studien über die Benzoë. Von Chr. Rump, examin. Apotheker und Inhaber der Firma Rump & Lehners. Hannover, Schrift und Druck von Fr. Culemann. 1878.

Die Abhandlung beschäftigt sich in eingehendster Weise mit der Benzoë und bezweckt, den Beweis zu führen, dass die Benzoësäure nicht frei, sondern an eine zweite Säure gebunden (die Verf. vorläufig „Benzvanillinsäure“ nennt) in der Benzoë enthalten sei und dass ferner die Penang-Benzoë Säuren, besonders Zimmtsäure, liefere, die von denen der Siam-Benzoë ganz verschieden sind. Da nun aber die Penang-Benzoë viele Jahre hindurch vorzugsweise zur Bereitung von Benzoësäure in den Fabriken benutzt worden, so lasse sich leicht erklären, warum fast alle Benzoësäure des Handels Zimmtsäure-haltig gewesen sei und Verf. glaubt auf Grund seiner Untersuchungen als unzweifelhaft annehmen zu können, dass Mohr, dessen Vorschrift zur Bereitung von Benzoësäure s. Z. in die meisten Pharmacopöen überging, nur mit Penang-Benzoë gearbeitet und in Folge dessen in der Hauptsache auch nur Zimmtsäure unter den Händen gehabt habe.

Verf. giebt dann specielle Anleitung zur rationellen Darstellung von Benzoësäure und befürwortet Kochen des Harzes mit Kalkmilch und Sublimation der ausgefällten Säuren.

Die nähere Untersuchung des Penangharzes und dessen Säuren behält sich Verf. vor. Das Schriftchen ist ganz interessant, ist aber etwas schwerfällig geschrieben und mit allerlei Betrachtungen und Randbemerkungen durchflochten, die nicht zur Sache gehören.

Dresden. *G. Hofmann.*

Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe. Kurzer Bericht über die Fortschritte der chemischen Grossindustrie von Dr. Julius Post.

Der vorliegende, zweite Jahrgang obiger Zeitschrift liefert den Beweis, dass der Herausgeber seine Aufgabe nicht nur mit Ernst angefasst, sondern auch ihre Lösung in glücklichster Weise angebahnt hat.

Eine zahlreiche Mitarbeiterschaft von anerkannten Fachmännern ermöglicht ihm durch Originalmittheilungen den fortwährenden Ueberblick über das ausgedehnte Gebiet der chemischen Grossindustrie.

Gegenüber dem beliebten Wagner'schen Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie bietet diese Zeitschrift den Vortheil ihres Erscheinens in vierteljährlichen Heften.

Unter der Rubrik „Allgemeines“ bringt der Verfasser zahlreiche Betrachtungen über die Technik und Industrie des In- und Auslandes, die von allgemeinstem Interesse, ebenso auch Uebersichten über neue Apparate und Maschinen, die ja in der heutigen chemischen Technik eine so grosse Rolle spielen, wobei die neu genommenen Patente bei jeder Branche gebührend betont werden.

Ebenso zweckmässig sind die am Ende jedes Jahres erscheinenden Rückblicke über die Fortschritte der chemischen Grossindustrie, wesshalb ich jeder Fabrik, sowie jedem technisch-chemische Studien Treibenden diesen Rathgeber warm empfehle.

Jena. Dr. *Emil Pfeiffer.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

10. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Vortrag des Professor Dr. Mohr in der Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins zu Coblenz, am 11. Sept. 1878.

Das Directorium des Deutschen Apotheker-Vereins hat mir die Ehre erzeigt, mich zu einem einleitenden Vortrage aufzufordern. Ich darf wohl voraussetzen, dass meine Beziehungen zu dieser meiner Vaterstadt dabei mitwirkend gewesen seien. Ich zögerte anfangs diese ehrenvolle Einladung anzunehmen, weil es mir schwierig schien einen Gegenstand zu finden, der, mit der Pharmacie in innigem Zusammenhange, geeignet wäre, die Aufmerksamkeit dieser Versammlung würdig zu beschäftigen. Wie wir alle wissen, besteht die Pharmacie aus einer grossen Anzahl von Einzelnheiten, von deren keine dieser Forderung genügend entsprechen konnte. Es musste alles Geschäftliche und rein Practische ausgeschlossen bleiben. Um nun dem Vortrage einen geistigen Inhalt zu finden, erwählte ich die Beziehungen der Pharmacie zu einer verwandten Wissenschaft, die mit ihr gleichzeitig entstand und ausgebildet wurde, und die auch jetzt noch den bedeutendsten Antheil des pharmaceutischen Wissens ausmacht. Sie werden leicht errathen, dass ich die Chemie im Auge habe. Befürchten Sie nicht, dass ich mit der sprüchwörtlichen Gründlichkeit eines deutschen Professors von Erschaffung der Welt anfange oder mit der chemischen Gelehrsamkeit ägyptischer Priester, sondern wir machen gleich einen kühnen

Sprung in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts, wo wir einen Mann unseres Standes mit erfolgreichen Arbeiten beschäftigt finden, welche den bedeutendsten Einfluss auf die Geschicke der Menschheit ausgeübt haben. Es war dies Karl Wilhelm Scheele, geboren 1742 auf deutscher Erde, in Stralsund, wo er auch die erste Erziehung erhielt.

Er widmete sich in Gothenburg der Pharmacie und verblieb dort noch eine Zeit lang nach Ablauf seiner Lehrzeit. Nach kurzem Aufenthalt in Malmö und Stockholm kam er nach Upsala, wo er mit Bergmann, Gahn u. a. bekannt wurde. Schliesslich erwarb er eine Apotheke in Köping, einer kleinen Stadt am nördlichen Ufer des Mâlarsees, und lebte hier zurückgezogen den Pflichten seines Berufes und der Wissenschaft. Die Thätigkeit dieses Mannes muss uns mit der grössten Bewunderung erfüllen in Betracht der geringen Hülfsmittel, die ihm zu Gebote standen und der Zeit, in welcher er wirkte. Er war eigentlich kein Gelehrter im modernen Sinne des Wortes, und hatte sein Wissen durch Lecture der Werke von Lemery, Kunkel, Stahl und Neumann gewonnen. Seine Entdeckungen verrathen einen ungemeinen Scharfsinn und Erfindungskraft in Herstellung der Mittel zu seinen Arbeiten. Bedenken wir, dass ihm kein Luhme oder Warmbrunn und Quilitz zu Gebote stand, dass er für Gasometer Thierblasen und für Röhren Pfeifenstiele nahm, dass er keine Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Zuge hatte, indem sein Feuer nur Kohlenfeuer war, so müssen wir uns wundern, wie er zu so grossen Resultaten kam. Nehmen Sie heute die vulkanisirten Kautschukröhren weg, und manches Laboratorium der Chemie ist zum Stillstand gebracht. Seine Entdeckungen sind so mannigfaltig, weit über die Grenzen der Pharmacie hinausgehend, dass er mit Recht der Vielentdecker genannt werden kann, und für alle Zeiten der berühmteste Namen in der Pharmacie bleiben wird. Und dennoch war sein Leben kurz; er erreichte nur 44 Jahre und theilte dies Geschick mit Raphaël, Mozart und Schiller, von denen jeder in einem andern Felde bahnbrechend auftrat. Seine Arbeiten liegen theils innerhalb, theils ausserhalb der Pharmacie,

aber dieser sein Beruf führte ihn darauf hin und gab ihm die Mittel dazu.

Bedenken Sie, welcher Scharfsinn dazu gehörte, das Glycerin oder das Scheele'sche Süss zu entdecken und festzustellen. Ein Körper, der nicht krystallisirte, der keinen Niederschlag gab, der nicht getrocknet werden konnte und auch eigentlich nicht destillirte, welche Handhaben bot ein solcher zur Entdeckung und Feststellung.

Die Darstellung der organischen Säuren, wie sie noch heute ausgeübt wird, rührt von Scheele her; und so entdeckte er die Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Gallussäure, Harnsäure, Milchsäure und gab den Weg an, diese Säuren zu unterscheiden, zum Theil sogar zu trennen. Er lehrte die Sublimatien der Bernsteinsäure und Benzoësäure, und auch die Darstellung der letztgenannten Säure durch Kalk und Salzsäure ist sein Verdienst. Er entdeckte das Mangan als einen eigenen metallischen Stoff, doch gelang ihm noch nicht die Darstellung im reinen regulinischen Zustande, und das ist auch jetzt noch eine der schwierigsten Arbeiten bei den fortgeschrittenen Hülfsmitteln der Feuerkunde. Fast gleichzeitig entdeckte er das Chlor, die Natur des Braunsteins und den Baryt. Er nannte das Chlor dephlogistisirte Salzsäure, und da nun in vielen andern Fällen der Wasserstoff als Phlogiston galt, so erhellet, dass er eine richtige Unterscheidung zwischen Chlor und Salzsäure machte. Er entdeckte die Molybdänsäure, die Wolframsäure, und stellte die reine Arsensäure nach der jetzt noch üblichen Methode dar; ebenso erkannte er die Natur des Berliner Blaues, gab eine Darstellung der Blausäure an und entdeckte die Flussspathsäure, allerdings siliciumhaltig, da er aus Glasgefässen destillirte.

Bei weitem die folgenreichste Entdeckung war die des Sauerstoffs, welche er 1774 gleichzeitig mit Priestley machte. Dass sie häufiger dem letzten zugeschrieben wird, mag darin seinen Grund haben, dass Schweden mehr abseits der übrigen Culturvölker lag und die schwedische Sprache im übrigen Europa weniger bekannt war, als die englische,

welche auch ohne absichtliche Uebersetzung der Lectüre zugänglich war. Scheele stellte den Sauerstoff durch Glühen von Braunstein dar, Priestley durch Erhitzen von Quecksilberoxyd. Beide Methoden sind noch heute üblich, und jede hat ihre besonderen Vorzüge. Die Priestley'sche Methode macht gewöhnlich den ersten Versuch in der Experimentalchemie nach dem Vorgange von Mitscherlich und sie bietet das schönste Beispiel einer chemischen Verbindung und Trennung und führt zu dem Begriff eines einfachen Körpers, des Elements. Scheele's Methode wird noch heute benutzt, um grössere Mengen Sauerstoff darzustellen, der zu Verbrennungsversuchen benutzt werden soll. Die Entdeckung des Sauerstoffs ist das merkwürdigste und folgenreichste Ereigniss des vorigen Jahrhunderts. Unmittelbar daran schloss sich die antiphlogistische Chemie von Lavoisier, welche noch die Grundlage unserer heutigen Chemie ist. An die Stelle des unbegreiflichen Phlogistons trat der klare Begriff der chemischen Verbindung und des einfachen Körpers. Von jetzt an entwickelte sich die Chemie mit einer so rapiden Geschwindigkeit, wie in der Geschichte aller Wissenschaften kein zweites Beispiel vorliegt. Wir treten in das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen.

Aus der richtigen Erkenntniss des Verbrennungsprocesses ging eine genaue Kenntniss der Flamme organischer Körper hervor. Nachdem Davy den Unterschied zwischen der leuchtenden kohlenstoffhaltigen Flamme und der blauen, schwach leuchtenden sauerstoffhaltigen Flamme nachgewiesen hatte, wurde von einem Zuhörer die Anwendung auf die Entkohlung des Gusseisens gemacht und dadurch der Puddling-Process erfunden, und erst mit diesem war es möglich, eine Schiene von 24 Fuss Länge auszuwalzen, und dadurch die Eisenbahn möglich gemacht. Gehen wir nun von dieser weltverändernden Einrichtung rückwärts, so kommen wir durch die Kenntniss der Flamme auf den Sauerstoff zurück, den unser College Scheele im Jahre 1774 entdeckte, und wir wären heute hier nicht so versammelt, wie wir sind, wenn nicht jene Entdeckung in jener Zeit gemacht worden wäre.

Man kann also mit Recht sagen, dass die Entdeckung des Sauerstoffs rascher und tiefer auf die Geschicke der Menschheit eingewirkt habe, als die Erfindung des Schiesspulvers und selbst der Buchdruckkunst.

Gehen wir nun wieder zurück auf den Anfang unseres Jahrhunderts, so tritt uns im Jahre 1804 die Entdeckung der Alkaloïde entgegen. Sestürner stellte zuerst das Morphium dar, und damit war der Weg zur Entdeckung einer Reihe der merkwürdigsten Körper gegeben, die in der Hand des Arztes der Menschheit die grössten Dienste leisten sollten. Sobald einmal die Bahn eröffnet war, fiel die Entdeckung gewöhnlich demjenigen in die Hand, der sie zuerst in Angriff nahm. Die Methode war: Ausziehung durch eine schwache Säure, Fällung durch ein schwaches Alkali und Ausziehung des Alkaloïds durch starken Weingeist; dann ferner die Reinigung und Entfärbung eines Salzes durch Thierkohle und Krystallisation. Die Alkaloïde sind complexe Verbindungen der 4 organischen Elemente, von denen wir nur die empirische Formel, und auch diese bei manchen nicht einmal sicher kennen. Sie werden durch den Lebensprocess gewisser Pflanzen erzeugt, und bis heute ist noch keines auf künstlichem Wege aus andern organischen Körpern dargestellt worden. Die Möglichkeit kann wohl nicht nach der Darstellung des Alizarins in Abrede gestellt werden, doch scheint sie wegen der sehr verwickelten Formel noch sehr fern zu liegen, und wenn sie gelingen sollte, würde sie ein grösserer Gewinn für die Menschheit als für die Wissenschaft sein. Wir finden unter den Alkaloïden die wohlthätigsten Arzneistoffe, die Chinaalkaloïde, und die tödtlichen Gifte, die Strychnosalkaloïde, und zwischen beiden die Alkaloïde des Opiums, die in beiden Richtungen Verwendung finden können. Bei der Ausziehung der Alkaloïde waren in gleicher Weise Chemie und Pharmacie betheiligt und hierbei wiederholt sich eine Erscheinung, die wir schon bei der Darstellung der organischen Säuren durch Scheele erwähnt haben, dass nämlich gleich im Anfang die richtige Methode gefunden und nur in Kleinigkeiten durch spätere Entdeckungen

abgeändert wurde. Ganz dieselbe Erscheinung finden wir beim Schiesspulver, dessen Zusammensetzung seit den ältesten Zeiten dieselbe geblieben ist, bis in unsere Zeit, beim Leblanc'-schen Sodaprocess, bei der Dampfmaschine und bei der Buchdruckerkunst. Die neuesten Dampfer haben dieselbe Construction der Maschine, wie sie schon Watt gebaut hatte, und die Schnellpresse lässt nur das durch die Maschine thun, was Gutenberg mit der Hand ausführte, dagegen ist das Princip der ablegbaren Typen, sogar die Buchdruckerschwärze unverändert geblieben.

In ganz gleicher Weise werden die Alkaloïde noch heute so dargestellt, wie bei ihrer ersten Entdeckung, und die Verbesserungen gründen sich auf schärfere Beobachtung, Auswahl des Lösungsmittels und Erfahrung über leichtere Krystallisation. Es taucht keine neue stark wirkende Pflanze auf, ohne dass sie nach der alten Methode auf ihren Gehalt an Alkaloïd gefragt wurde. Bald nach der Entdeckung der Alkaloïde wurden die Alkalimetalle entdeckt, eine zwar höchst merkwürdige Thatsache, aber mit der Pharmacie in keiner Verbindung stehend.

Es war in jener Zeit die Pharmacie die alleinige Pflegerin der Chemie. Die unentbehrlichsten chemischen Reagentien, Säuren, Alkalien, Ammoniak, Metallsalze wurden ausschliesslich in pharmaceutischen Laboratorien hergestellt. Die Lehrer der Chemie mussten die Pharmacie vorzugsweise berücksichtigen, weil die Mehrzahl ihrer Zuhörer angehende Aerzte und Apotheker waren. Wir wissen von Berzelius und Liebig, dass sie zwar ursprünglich von der Pharmacie ausgehend sehr bald in die rein wissenschaftliche Bahn eintreten, aber auch dann noch vielfach sich mit pharmaceutischen Aufgaben beschäftigten. Die Arbeiten von Buchholz, Hermbstädt, Richter, Trommsdorff, Wenzel, Westrumb, Wiegleb und andern griffen auch in die reine Chemie über. Ausser diesen practitischen Männern hatte Deutschland in jener Zeit eine Art von Gelehrten, welche nur Compendien schrieben, aber keine Versuche machten, von denen einige nicht einmal eine Wage hatten, wie Gren, Hildebrand, Girtanner, Erxleben,

Suckow, Kastner, welche weder die Pharmacie noch die Chemie fördern konnten.

In eine sehr nahe Berührung kamen beide Disciplinen durch den Schwefeläther. Die erste Entdeckung dieses Körpers ist nicht mehr zu ermitteln, aber schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts kam er in den Hoffmann'schen Tropfen in allgemeinen Gebrauch. Diese wurden durch Rectification des ersten Destillats von Schwefelsäure und Weingeist dargestellt und erhielten dadurch eine unsichere Zusammensetzung. Der damalige Name Liquor anodynus mineralis Hoffmanni zeigt, dass man die schmerzstillende oder richtiger anästhesirende Wirkung des Aethers schon kannte, die erst ein Jahrhundert später zu allgemeinerer Anwendung kam. Mit der Reindarstellung des Aethers beginnt erst die wissenschaftliche Frage über die Art seiner Entstehung und seine Zusammensetzung. Es ist bekannt, dass die „Aethertheorie" von jener Zeit an eine grosse Rolle in dem pharmaceutischen Wissen spielte. Die Verbrennungsanalyse hatte das Resultat geliefert, dass der Aether die Bestandtheile eines Atoms Wasser weniger enthalte als der Alkohol, aber der Vorgang, wodurch dieses Atom Wasser abhanden kam, blieb noch lange unermittelt. Es machten sich zwei Ansichten geltend, jene von Dumas, welcher das Aetherin oder Elayl als eine Salzbasis ansah und den Aether als das erste Hydrat, den Alkohol als das zweite Hydrat betrachtete, und zweitens jene von Berzelius und Liebig, welche den Aether als das Oxyd eines unbekannten Radicals, Aethyl, und den Alkohol, als das Hydrat des Aethers ansahen. Beide Ansichten haben sich als unbegründet erwiesen. Die Aetherintheorie hatte noch einen kleinen Vorsprung vor der Aethyltheorie: sie konnte das vermeintliche Radical C^2H^4 darstellen, aber leider fehlten ihm alle Qualitäten eines basischen Körpers. Da kam zur rechten Zeit die künstliche Darstellung des Aethyls durch Frankland, nach der man lange Zeit vergebens gefahndet hatte. Aber leider entsprach diese auch nicht den gehegten Erwartungen: das Aethyl hatte nicht die Eigenschaften eines Radicals, aus dem

man seine Verbindungen aufbauen konnte, sondern es war beinahe ein permanentes Gas, welches gar keine Verwandtschaften zeigte, als diejenigen, die ihm durch die Brennbarkeit seiner Bestandtheile zukam. Es gab mit Sauerstoff keinen Aether, mit Chlor kein Chloräthyl, kurz es war indifferent, sehr unähnlich dem Kalium, mit dem man es parallel stellte. Ebenso besass das Aethyloxyd, der Aether, keine basischen Eigenschaften, er konnte Säuren nicht abstumpfen, sich nicht einmal mit ihnen verbinden. Beide Theorien enthielten den grossen Fehler, den manche Lehrer der Chemie noch heute begehen, dass sie die Bestandtheile des Wassers im Aether und Alkohol als fertiges Wasser ansehen. Sie enthalten im reinen Zustande ebensowenig Wasser, wie Holzfaser oder Colophonium. Zwischen diese beiden Ansichten fällt der Zeit nach die bedeutende Arbeit von Wöhler und Liebig über die Natur der Benzoësäure, und diese führte zur Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicals, des Benzoyls, und in Verfolgung dieses Gedankens bildete sich die Radicaltheorie aus, die jetzt fast schon überwundener Standpunkt ist, aber doch noch in manchen Köpfen spukt. Es ist niemals gelungen, ein Radical zu isoliren, und also auch nicht aus ihm die Verbindung wieder aufzubauen, aus der es entstanden war, und es wird auch nicht gelingen, da diese Körper gar nicht existiren. Alle Radicale sind Phantasiegebilde, Papierconstructionen ohne wirkliche Unterlage, wie denn auch die einzigen, welche man in Händen zu haben glaubte, das Aethyl und Kakodyl, wie Seifenblasen zerplatzt sind. In Folge dieser Untersuchungen wurde das Zeitalter der organischen Chemie angebahnt, welches in Liebig seinen Grossmeister fand. In seiner Hand leistete dieser Zweig der Chemie der Menschheit unendliche Dienste. Denken wir nur an die Agriculturchemie und deren Folgen für die Menschheit und den grossen Einfluss, den sie auf Physiologie und Heilkunst ausübte. Die organische Chemie ist ein Theil der allgemeinen Chemie, und die ausnahmsvolle Stellung, welche man ihr nachher anweisen wollte, geradezu unberechtigt. Die Gesetze der Verbindungen, die Art der Verwandtschaften sind ganz dieselben, wie in der

unorganischen Chemie, und so wie es keine besondere Lebenskraft giebt, die mit Wärme, Electricität etc. gleichberechtigt wäre, so giebt es auch keine besondere organische Chemie. Man nannte sie die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen, als wenn nicht die Kohlensäure, aus der alle organische Verbindungen abstammen, ein unorganischer Körper wäre, selbst abgesehen vom Cyan, Schwefelkohlenstoff, Gusseisen, die doch als feuerbeständig nichts organisches enthalten können; man nannte sie die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen, und hatte nie eines derselben dargestellt oder gesehen. Schon zu Lebzeiten Liebigs nahm dieser Theil der Wissenschaft einen so unnatürlichen, unwissenschaftlichen Verlauf, dass er, der Vater der organischen Chemie, sich unwillig zurückzog und keinen Theil mehr an der theoretischen Behandlung nahm. „Ich verstehe die Journale über organische Chemie nicht mehr" äusserte er mehrmals. An die Stelle exacter Forschungen waren willkührliche Constructionen getreten, und so kommen wir auch an die Substitutionen und Typen, welche bald das ganze Gebiet der theoretischen Chemie beherrschten. Diese beiden Moden sind uns aus dem Lande der Moden überkommen. Dass sich Körper ähnlicher Natur wechselseitig ersetzen können, ohne an den chemischen Eigenschaften der Verbindungen viel zu ändern, war schon eine längst bekannte Thatsache. Dahin gehört die Ersetzung von Jod durch Brom oder Chlor, von Kali durch Natron, Bittererde durch Zinkoxyd. Nun aber wurde ein Fall beobachtet, dass Wasserstoff durch Chlor ersetzt wurde, und daraus das allgemeine Gesetz der Metalepsie abgeleitet. Man hatte zwei ganz verschiedene Vorgänge, die auch in ganz verschiedener Weise eintraten, unberechtigter Weise zusammengefasst, und einen ganz natürlichen Vorgang zu einem Naturgesetz aufgeputzt. Bei der gleichartigen Vertretung wurde Atom gegen Atom ersetzt; bei der ungleichartigen, die überhaupt nur zwischen Chlor und Wasserstoff stattfand, mussten 2 Atome Chlor gegen 1 Atom Wasserstoff aufgewendet werden. So blieb die Sache unbegreiflich und ist allmählig unter andern Annahmen wieder in Vergessenheit gerathen.

Gleichzeitig wurde die Lehre von den Typen ausgebildet, und dafür 4 Schablonen zurecht gemacht. Alle chemischen Verbindungen sollten nach Art der Salzsäure, des Wassers, des Ammoniaks und des ölbildenden Gases zusammengesetzt sein. Man konnte zunächst fragen, worin liegt die Nothwendigkeit oder der Grund, dass alle Verbindungen nach Analogie dieser Wasserstoffverbindungen sollten zusammengesetzt sein. Ein solcher ist natürlich nicht gefunden worden, und die Anwendung der Typen zeigte, dass man mit diesen wenigen Formen nicht ausreichte, und so wurden Hülfstypen in beliebiger Zahl hinzugefügt. Man dürfte fragen, was ist denn mit dieser Schematisirung der chemischen Körper gewonnen? Giebt sie einen Einblick in den Vorgang der Verbindung? erklärt sie die verschiedenen Zustände, Formen und Farben der neuen Verbindung? Entschieden thut sie das nicht. Man hat behauptet, sie liesse alle möglichen neuen Verbindungen und isomere Modificationen voraussehen, gleichsam errathen. Von diesen sind aber eine überwiegend grosse Zahl gar nicht eingetreten. Zur Stütze der Typen wurde die Valenz oder Atomigkeit erfunden, und diese Werthigkeit sollte eine dem Element zukommende Qualität sein. Aber in der Anwendung fand man sich genöthigt, die unveräusserliche Eigenschaft vielfach zu ignoriren und durch Striche anzudeuten, wie vielwerthig man ein Atom in einem besondern Falle angesehen haben wollte. So kam es, dass in derselben Verbindung einzelne Atome desselben Elementes als ganz verschiedenwerthig angesehen werden mussten, was an sich ganz ungeheuerlich ist, da man nicht einen Schein eines Beweises dafür vorzubringen im Stande ist; und so spielte man mit Verwandtschaftseinheiten, als wenn diese ausserhalb des Elementes stünden, als wenn sie demselben wie ein Häkchen oder Zäpfchen anhingen, man liess die Atome desselben Körpers, wenn sie nicht pariren wollten, durch zwei und mehr Verwandtschaftseinheiten verbunden sein, wie z. B. um Kohlensäure und Kohlenoxyd unter dieselbe Schablone zu bringen, ja man liess sogar die Verwandtschaftseinheiten sich unter sich verbinden ohne das Element selbst. Sie sehen,

zu welchen Ausgeburten der Phantasie die moderne Chemie gelangt ist, die jeder Wissenschaftlichkeit Hohn sprechen. Bis jetzt glaubte man nur Affinität im chemischen Sinne zwischen Körpern von verschiedener Natur annehmen zu können. Die neue Verbindung musste von ihren Constituenten ganz abweichende Eigenschaften haben, und dieser Vorgang musste in den meisten Fällen unter Austreten von Wärme stattgefunden haben. Die moderne Chemie nimmt Affinität zwischen den einzelnen Atomen desselben Elementes an, lässt zwei Atome Kohlenstoff durch eine oder zwei Verwandtschaftseinheiten gebunden sein, ohne dass sie die Qualitäten dieser zwei Arten Kohlenstoff angeben kann. Sie setzt in einer Formel eines organischen Körpers die Atome des Kohlenstoffs von ungleicher Werthigkeit an ganz verschiedene Stellen, gleichsam, als wenn das im Mikroskope beobachtet worden wäre, und so hat sich denn die sogenannte Structurchemie ausgebildet, die sich auf die Lagerung der Atome gründet.

Aus einer Zersetzung will man die Structurformel ableiten; nachdem der Körper zerstört ist, will man seine Structur vor der Zerstörung errathen. Nie ist ein unglücklicherer Begriff als der der Lagerung der Atome in die Wissenschaft eingeführt worden. Wenn die Atome lagern, d. h. ruhig neben einander liegen, so können sie bei der Verbindung keine Wärme ausgeben, denn eine Bewegung, wie die Wärme ist, kann nicht aus Ruhe entstehen. Wo Wärme auftritt, muss sie in einer andern Form der Bewegung vorhanden gewesen sein. Das Bestreben Structurformeln zu finden, ist eine Verhöhnung der Mechanik. Wir sehen, dass die blose Erwärmung der Körper dieselben in einer Weise verändert, dass wir sie kaum wieder erkennen. Wir haben also den Fall, dass ohne chemische Verbindung die Erscheinung der Körper in einer Weise verändert wird, wie in andern Fällen eine chemische Verbindung dasselbe thut, und desshalb ist es denkbar, dass die physikalische Erscheinung eines Körpers von seiner inneren Bewegung und nicht von einer Lagerung der Atome abhängt.

Wie Sie alle wissen, beruht die heutige theoretische Chemie auf der Atomtheorie, d. h. auf der Annahme, dass die Elemente aus kleinen, vielleicht kugelförmigen, nicht weiter mechanisch theilbaren Körperchen bestehen. Einen Beweis hat man für diese Ansicht noch nicht führen können, und seine einzige Stütze besteht darin, dass man ohne seine Annahme die multiplen Proportionen der chemischen Verbindungen desselben Körpers nicht erklären könne. Es ist dies eigentlich kein positiver Beweis, sondern ein solcher a contrario, und wenn sich einmal ein positiver Beweis fände, würde man diesen negativen gerne fallen lassen. Nun ist aber der Begriff einer nur endlichen Theilbarkeit ein sehr schwer fassbarer, weil man sich von jeder endlichen Masse noch Theile denken kann, und weil man durch Theilung niemals auf ein Ende kommen kann. Nach jetzt geläufigen Begriffen ist das Atom Gold 196 mal so schwer, als das Atom Wasserstoff, und das Atom Bismuth sogar 208 mal so schwer. Da ist es doch schwierig zu denken, dass man von einem 208 mal so schweren Molecül nicht auch kleinere Theile denken oder herstellen könne. Den grössten Stoss erhält die Atomtheorie von der Gastheorie. Wenn überhaupt Atome existiren, so müssen sie auch in den reinen Gasen des Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs vorhanden sein.

In Folge dieser Ansicht hat sich die Gastheorie nach Krönig in der Art ausgebildet, dass man sich ein Gas als aus festen elastischen Atomen bestehend vorstellt, die sich in einem gegebenen Raume mit grosser Geschwindigkeit in allen nur denkbaren Richtungen bewegen. Krönig versinnlichte seine Anschauung durch die Erklärung, dass man ein Gas sich vorstellen müsse, wie wenn in einem hölzernen Kasten elastische Kugeln kräftig hin und her geschüttelt würden. Diese etwas hölzerne Erklärung hat darin ihre grösste Schwierigkeit, dass sie einen absolut leeren Raum zwischen den Kugeln annehmen muss. Nun kann aber durch einen absolut leeren Raum die Bewegung des Lichtes und Wärmestrahls nicht fortgepflanzt werden. Die Erfahrung zeigt aber, dass durch das möglichst vollständige Vacuum die Strahlen

des Lichtes in jeder Richtung unverändert durchgelassen werden. Es folgt daraus, dass die Materie der Gase eine continuirliche und elastische sei, dass also an jeder Stelle Substanz vorhanden sei. Wenn aber der Atombegriff für Sauerstoff und Wasserstoff nicht aufrecht gehalten werden kann, so kann er auch für alle Elemente nicht aufrecht gehalten werden, welche sich in Gasform bringen lassen, und das ist bis jetzt die Mehrzahl aller Elemente, und die Verbindungsfähigkeit aller Elemente mit Sauerstoff, als einem continuirlichen Stoffe, schliesst auch für die nicht flüchtigen Elemente die Atomenform aus.

Sie werden nun fragen, was hat all dieses mit der Pharmacie zu thun; leider nur zuviel. Unsere jungen Candidaten der Pharmacie müssen alle diese Dinge studiren und kennen, um ein Examen zu bestehen. Sie verlieren mehrere Semester auf die Erlernung von Dingen, die wissenschaftlich keine Befriedigung geben und in ihrem künftigen Berufe nicht die geringste Verwendung gestatten.

Aus diesem Grunde können wir uns über die Emancipation der Chemie von der Pharmacie leicht trösten. In früheren Zeiten erhielt der Lehrer der Chemie seine Reagentien und Präparate aus dem pharmaceutischen Laboratorium, wenn er nicht seine Salzsäure, Salpetersäure, Chlorbaryum etc. sich selbst bereiten wollte, wie es noch Berzelius gethan. Chemische Zeitschriften konnten nur unter Theilnahme der Apotheker bestehen. In einem Lande, welches 1500 Apotheker enthielt, waren wohl nur 10 Chemiker vom Fache. Diese allein konnten eine Zeitschrift mercantilisch nicht erhalten. So kam es, dass die pharmaceutischen Journale das ganze Gebiet der Chemie umfassten. Das alte und neue Journal der Pharmacie von Trommsdorff genügte seiner Zeit für das Studium der Chemie. Es enthielt die wichtigsten Arbeiten und ist jetzt noch ein sehr werthvolles Magazin der ganzen chemischen Bewegung seiner Zeit. Im Jahre 1832 eröffnete Geiger seine Annalen der Pharmacie unter demselben weiten Gesichtskreise; mit dem 34. Bande war Liebig eingetreten und die Annalen erhielten den Titel „der Pharmacie

und Chemie“ und nach dem Tode Liebigs nahmen sie den Titel „Annalen der Chemie“ an. So hatte die Chemie gegen die Pharmacie die Rolle des Kukucks gespielt. Nachdem sie von der Pharmacie gross gezogen war, warf sie dieselbe aus dem Neste, wie der Kukuck die Grasmücke.

Unstreitig hat die Chemie höhere Ziele als die Pharmacie. Sie umfasst die ganze Natur, die Pharmacie nur einen kleinen Theil derselben, und auch der schwindet täglich noch mehr zusammen. Von dem Currus triumphalis Antimonii des Basilius Valentinus ist nichts als der Brechweinstein und der Goldschwefel übrig geblieben, und die Mercurialien des Paracelsus sind auf eine kleine Zahl reducirt. Es hat sich durch die Theilung der Arbeit der heutige Zustand des pharmaceutischen Laboratoriums ausgebildet. Das Princip der Theilung der Arbeit ist es überhaupt, welches die neuere Zeit gegen die ältere auszeichnet. Mitten in der französischen Revolution erhielt der Mathematiker Herr von Prony den Auftrag, neue logarithmische und trigonometrische Tafeln, letztere für den 100theiligen Quadranten an Stelle des 90gradigen, anzufertigen. Als er sich mit dem Gedanken an die Ausführung beschäftigte, blieb er eines Tages vor einem Buchladen stehen, worin ein Exemplar des berühmten Werkes von Adam Smith, über die Natur und Ursachen des Nationalreichthums ausgestellt war. Er trat ein, schlug das Buch auf und traf auf das Kapitel von der Theilung der Arbeit. Er hatte kaum die ersten Seiten überblickt, als er durch eine Art Inspiration auf den Einfall kam, seine Logarithmen wie die Nadeln zu fabriciren, an welchem Beispiele Smith den Nutzen der Theilung der Arbeit nachgewiesen hatte. Er errichtete 3 Sectionen, von denen die erste aus den grössten Mathematikern Frankreichs bestand, welche nur den Zweck hatte, die Formeln auszuwählen und festzustellen, womit gerechnet werden sollte. Die zweite Section bestand aus 7 bis 8 in der Mathematik bewanderten Personen, welche die von der ersten Section übergebenen Formeln in Zahlen zu setzen hatte. Die dritte Section bestand aus 70 bis 80 gewöhnlichen Rechnern, welche durch Addition

und Subtraction die Tafeln beendigten. Es zeigte sich hierbei, dass diese geringeren Leute viel richtiger rechneten als die grossen Mathematiker. Diese letzteren dachten zu viel und waren grosse Prüfer, wie Julius Cäsar vom Cassius sagt. Die Theilung der Arbeit hat folgende Vorzüge:

1) Die durch Wiederholung derselben Arbeit erhöhte Geschicklichkeit, 2) Zeitersparniss beim Uebergange von einer Arbeit zu einer andern durch Wechseln der Geräthe, 3) Erfindung neuer Apparate und Geräthe, 4) grössere Wohlfeilheit des Productes.

In der Pharmacie hat sich die Theilung der Arbeit dadurch ausgeführt, dass eine grosse Anzahl chemischer Präparate aus dem pharmaceutischen Laboratorium in die chemische Fabrik überging. Die Fabrikanten selbst sind aber fast immer aus der Pharmacie hervorgegangen, wie Merck, Trommsdorff, Marquard, Schering u. a. Die Folge davon war, dass in den Pharmacopöen die Bereitungsweisen dieser Präparate unterdrückt und nur mehr ihre Beschreibung und Prüfung aufgenommen wurden. Es betraf dieser Wechsel vorzugsweise solche Körper, welche durch Krystallisation an sich schon die Sicherheit ihres Bestandes äusserlich zur Schau trugen, und bei denen man nur höchstens auf Reinheit zu prüfen hatte. Es blieben dann dem pharmaceutischen Laboratorium nur solche Präparate, die sich nicht auf ihre Güte und Aechtheit prüfen liessen, wie Extracte, Tincturen, Ergotin und ähnliche. Man hat es vielfach bedauert, dass dadurch dem pharm. Laboratorium der wissenschaftliche Werth genommen werde, und jener Glanz, den es früher gehabt habe. Abgesehen davon, dass dieser Uebergang unvermeidlich war, liegt er auch im Interesse des Publicums und der Pharmacie selbst.

Bei der Erfindung neuer Methoden wird immer ein ansehnlicher Verlust an Material und Arbeit stattfinden, und der ist unendlich grösser, wenn jeder Apotheker dieselben Operationen durchzumachen genöthigt wäre. Der Fabrikant ist genöthigt, sein Präparat in blendender Weisse anzubieten, während der Apotheker zum eignen Verbrauch sich mit der

Reinheit begnügen kann, selbst wenn das Präparat nicht seinen Sonntagsrock trägt. Der Fabrikant kann den Rohstoff aus erster Hand im Seehafen beziehen; der Apotheker muss dem Materialisten die Zinsen der Feilhaltung und einen billigen Geschäftsgewinn zahlen. Der Fabrikant kann die Mutterlaugen aufarbeiten, und jeder von Ihnen weiss, was in der Pharmacie das Wort Remanenz für einen bösen Klang hat. Es kann also der Fabrikant das Präparat wohlfeiler verkaufen, als der Apotheker dasselbe herstellen kann. So ist es gekommen, dass man Höllenstein, Jodkalium zu Preisen kaufen kann, für welche der Apotheker nicht im Stande ist, das darin enthaltene Silber oder Jod sich zu beschaffen. Vor allem aber ist es die Reinheit und Zuverlässigkeit des Präparats, welche durch die Fabrikation im Grossen bedingt wird. Der Fabrikant muss die Prüfung aller Consumenten vertragen können, der Pharmaceut nur seine eigne und die sehr flüchtige des Revisors.

So kommt es, dass eine Kiste mit 5 Kilog. Chininsalz, welche richtig verlöthet ist und die Signatur von Zimmer, Jobst, Böhringer u. a. trägt, wie baares Geld von einer Hand zur andern geht. Wenn ich auf einer Reise genöthigt wäre, in einer kleinen Stadt ein Recept mit Chinin oder Morphium anfertigen zu lassen, so würde ich es vorziehen, das Chinin aus einer der genannten Firmen und das Morphium von Merck zu bekommen, als ein dort selbst bereitetes. Auch die Heilkunst ist lebhaft dabei betheiligt. Der Arzt wird über die Wirksamkeit von Ergotin, Pepsin und ähnlichen keine sichere Erfahrung machen können, wenn die Präparate aus verschiedenen Laboratorien stammen, und sein Interesse geht dahin, dass alles Ergotin nur aus einer Quelle stammen möge. Wir sehen also aus dieser unvermeidlichen Sachlage eine Einschränkung unseres Laboratoriums hervorgehen, aber nicht den Verfall der Pharmacie, und die deutsche Pharmacie wird durch erweiterte Sachkenntniss, scharfe Prüfung und gewissenhafte Geschäftsführung fortfahren, jene höchste Stellung zu behaupten, die ihr von allen Völkern zugestanden wird.

Pharmacie und Gesundheitspflege.

Vortrag in der Generalversammlung zu Coblenz von E. Reichardt.

Die Entwickelung der Pharmacie in der Neuzeit ist oft als Neugestaltung bezeichnet worden und auch nicht zu läugnen, dass im ganzen Hauswesen, d. h. im Inneren der pharmaceutischen Thätigkeit, grosse Veränderungen eingetreten sind, die nicht ohne Einfluss auf die gesammte Pharmacie bleiben können; ist diese Lage als vollständige Neuerung oder als dankenswerthe Vervollständigung, als freudig zu begrüssender Fortschritt zu bezeichnen?

Die pharmaceutischen Präparate werden nur noch in seltenen Fällen in der Apotheke bereitet, ja bei vielen, wie den Alkaloïden, einzelnen Alkoholpräparaten oder sonstigen, nur im Grossen mit günstigem Ergebniss zu erhaltenden Verbindungen, ist die Bereitung der Darstellung im Kleinen völlig entrückt.

Die zahlreichen Medicamente der rohen Pflanzen und Droguen werden augenblicklich von den Aerzten kaum in Gebrauch gezogen und bilden einen, dem Apotheker oft lästigen, Ballast. Aber auch das Kräuter- und Wurzelsammeln wird jetzt für die einzelne Pflanzengattung an bestimmten für die betreffende Pflanze geeigneteren Standorten vorgenommen und willig ist anzuerkennen, dass auch unsere Droguengeschäfte sich wesentlich vervollkommnet haben, und nicht wenige derselben eine Ehre darin suchen, ächteste und beste Waaren ganz oder schon zerkleinert zu beschaffen.

So können jetzt unbedingt rohe und zusammengesetzte Arzneistoffe mit weit grösserer Sicherheit in bester Beschaffenheit dem Handel entnommen werden und der Apotheker vertreibt dieselben in seinem rein kaufmännisch betriebenen Geschäfte! Vielfach ist der Vorwurf ausgesprochen worden, dass unsere jungen und jüngsten Fachgenossen diesen Standpunkt zu erstreben suchten, d. h. die Pharmacie als einfachen Handel zu betrachten.

Aber so wenig jeder Krämer als gebildeter Kaufmann zu bezeichnen ist, noch weit weniger würde dieser Apothe-

ker der Zukunft seiner Stellung entsprechen und gerecht werden können.

Im Gegentheil mit den nicht zu verkennenden Aenderungen in dem Haushalte der Pharmacie sind wichtige neue Anforderungen an den Apotheker herangetreten, die zu erfüllen unsere Pflicht ist, sie zu kennzeichnen die Aufgabe der Zeit!

Liefern die chemischen Fabriken die chemisch-pharmaceutischen Präparate jetzt in dankenswerther Reinheit, gestatten die so wesentlich erleichterten Bezugsweisen die grösste Auswahl unter den Rohstoffen, so ist doch in nothwendiger Folge dieser erleichterten Beschaffung auch dem unehrlichen Handel Vorschub geleistet worden und gerade in jüngster Zeit tauchen von Ort zu Ort die längst verschwunden gewesenen Arzneikrämer in üppiger Fülle wieder auf, dem Publicum das Mögliche in Geheim- und anderen Mitteln bietend. Hier beginnt schon eine nicht zu unterschätzende Aufgabe für den Apotheker, mit allem Scharfsinn und gewohnter Ehrlichkeit und Offenheit diesem, der Gesundheitspflege feindlichen Treiben entgegen zu treten.

Während der gebildete Kaufmann die Bewegungen des Groshandels emsig verfolgt und die Handelswaare nach äusserer Beschaffenheit, Geruch, Geschmack und Annehmlichkeit, prüft, sich endlich durch gleichfalls mühevolles Streben Erfahrung und Gewandtheit aneignet, schliesst der Apotheker in seiner Waarenkenntniss nicht allein alle diese kaufmännischen Gegenstände ein, denn selbst der Feuerschwamm ist als Boletus igniarius in seinen Lehrbüchern der Waarenkunde enthalten, aber ihm entscheidet die Aechtheit und Reinheit der Waare nicht etwa die äusserlich wahrnehmbare Güte, sondern Mikroskop und chemische Prüfung müssen ihm so vertraut sein, dass er mit diesen, durch die Wissenschaft gebotenen Hülfsmitteln, in den Stand gesetzt wird, mit möglichster Sicherheit Reinheit und Abstammung der Droguen zu erkennen.

Wer die Lehrbücher der Pharmacognosie von heute und vor 20 — 30 Jahren vergleicht, wird sich wohl überzeugen, dass namentlich durch Schleiden der Gebrauch des Mikro-

skopes hier eingeführt wurde, und erinnere ich hierbei nur an die classischen Untersuchungen desselben über Sarsaparille, Chinarinden u. s. w. Jedes, auch nur auszugsweise gegebene, neue Lehrbuch der pharmaceutischen Waarenkunde bringt die Abbildungen der Stärke, der verschiedenen Arten Gewebe u. dergleichen mehr, in entsprechender Vergrösserung des mikroskopischen Präparates.

Schwankt der Kaufmann in seiner Bestimmung der Handelswaare, so wendet er sich vertrauensvoll an den Apotheker, um von diesem Aufschluss über die Surrogate der Nahrungsstoffe zu erhalten, über Beimischung und Verfälschung, welche aber nur mit Hülfe weiterer, wissenschaftlicher Bildung zu erkennen sind.

Die sachverständige Handhabung des Mikroskopes für den Zweck der Prüfung der Nahrungs- und Heilmittel ist eine unverkennbare Forderung für den gebildeten Apotheker von heute!

Aber dieselbe genügt nicht! Die verallgemeinerten Kenntnisse der chemischen Wissenschaft, die zahlreichen Ergebnisse derselben für Handel und Gewerbe im weitesten Sinne des Wortes verlangen bei den meisten derartigen Prüfungen, dass chemische Untersuchungen zu weiterer Belehrung und grösserer Sicherheit mit eingreifen.

Der reine Chemiker, um mich dieses gebräuchlichen, unwissenschaftlichen Ausdruckes auch hier zu bedienen, verfolgt ganz andere, gewiss nur anerkennenswerthe Zwecke. Ihm ist es beispielsweise von unendlich hoher, wissenschaftlicher Bedeutung, die Verkettung dieser oder jener Elementengruppe zu beweisen, und die Art derselben wissenschaftlich zu erläutern. Er beweist mit grösstem Scharfsinn, dass das Chloroform der Methylgruppe zugehöre, dass vor der Bildung desselben sich Aldehyd erzeuge, oder nicht, indem die Substitution durch Chlor direct vor sich gehe, oder dass vorher stets Chloral entstehe, und dieses erst durch Einwirkung von Alkali gespalten werde, oder dass es richtiger direct vom Methylengas abgeleitet werde, oder noch eine

grössere Verkettung innerhalb der Atome stattfinde und sucht dies durch Wort und Bild möglichst klar darzulegen.

Das Chloroform bleibt desshalb stets dasselbe, derselbe in der Medicin als Heilmittel eingeführte Handelsgegenstand und so wenig zu verkennen ist, dass durch derartige, der wissenschaftlichen Forschung zugehörige Untersuchungen bald eine erleichterte Gewinnungsweise, bald eine sonst in der Praxis brauchbare Erklärung geboten werden kann, eben so sicher ist es, dass diese Untersuchungen der practischen Verwendung des Heilmittels gänzlich fern liegen.

Selbst die genaueste chemische Analyse wird ein Chloroform noch als rein bezeichnen, nach Formel, Siedepunkt und specifischem Gewichte, was der Arzt vielleicht mit ungewöhnlicher Wirkung behaftet findet und dann der Apotheker, mit Aufwand aller seiner wissenschaftlichen Errungenschaften, als noch unrein beweist. Ihm gelingt es bei der Behandlung von weit grösseren Mengen, als sie bei exacten, chemischen Analysen zur Verwendung gelangen, durch qualitative Prüfung in verschiedenartigster Gestalt, eine Verunreinigung zu beweisen, welche die medicinische Wirkung dennoch beeinflusst, so gering diese Beimischung auch der Menge nach erscheinen mag.

Hier liegt ein weites Feld der wissenschaftlichen Thätigkeit des Apothekers vor, dasselbe Feld, wie es die Vorfahren schon bebauten, aber erweitert und mit neuen, verstärkten Anforderungen versehen, durch die zahlreicheren Producte der chemischen Industrie. Mehr wie sonst treten Forderungen heran, im Gebiete der analytischen Chemie, deren Kenntniss nur durch die sorgfältigsten, practischen Prüfungen erlangt werden kann.

Diese unumgänglichen Prüfungen unserer Heilmittel durch Mikroskop und Analyse sind aber die völlig gleichen, wie sie die Neuzeit bei der Untersuchung der Nahrungsmittel und sonstiger Handelsgegenstände mit vollem Rechte beansprucht und so fällt dem mit solcher wissenschaftlichen Vorbildung versehenen Apotheker ganz von selbst auch diese Aufgabe zu, aber gerade die durch die Chemie bewirkte Umgestaltung

und Erweiterung der Gewerbe, die bei derselben in immer gesteigerter Zahl einzuführenden Zusätze und Neuerungen setzen voraus, dass der Untersuchende diese Fortschritte der Gewerbschemie oder angewandten Chemie gleichfalls möglichst genau kenne und demnach auch dieses Studium betreibe.

Doch versteigen wir uns nicht in zu viel Abtheilungen; die Aufgabe der chemischen Analyse ist die Bestimmung der Einfachheit oder Mischung einer Substanz in kleinster oder grösster Menge und sie bleibt dieselbe bei der Prüfung der Heil- oder Nahrungsmittel, oder der Nachforschung gesundheitsschädlicher, giftiger Stoffe im Gebiete der gerichtlichen Untersuchung. Nur setzt dieselbe jetzt als unumgängliches Hülfsmittel, wie bei der forensischen Analyse die Kenntniss der Gifte und ihrer Wirkung, bei der Untersuchung der Heilmittel die Kenntniss der Medicamente, so bei der Untersuchung weiterer Handelsgegenstände, speciell der Nahrungsmittel, die Kenntniss der Bereitung der letzteren voraus oder die Kenntniss der angewandten Chemie.

Darf der Schüler noch einmal des geliebten Lehrers gedenken, so will ich hervorheben, dass es abermals Schleiden war, der mit gewohntem Scharfblicke den Aufbau der Pflanze auf die einfache Zelle zurückführte und so den Grundstein gab zu dem Gebäude der physiologischen Botanik, deren Aufgabe es ist, die Lebensbedingungen der Pflanze festzustellen, in der unentwickeltsten Form der Verkettung der Zellen, wie bei den, dem Auge mehr kennbaren, höchst organisirten Pflanzen.

Das Gebiet der Pharmacie, der heutigen Anforderungen an dieselbe und derjenigen der nächsten Zukunft entrollt und begrenzt sich so von selbst als die naturgemässe Entwickelung dieses wichtigen Theiles der Heilkunde.

Wie in der früheren Zeit, so liegt auch jetzt die Thätigkeit des wissenschaftlich gebildeten Apothekers in der angewandten Botanik und angewandten Chemie, die erstere erweitert durch die wichtige Anwendung des Mikroskopes, die letztere durch die ausgedehnteste Verwendung im täglichen Leben.

In jedem Lebenskreise giebt es Leute, welche die Wissenschaft nur als Handhabe zur melkenden Kuh gebrauchen; auch unter uns werden Fachgenossen auftauchen, denen die Pharmacie eben nur als lohnender Handel gilt, aber dies ändert das Ziel nicht! Das zu Erstrebende ist und bleibt die wissenschaftliche Ausbildung des Apothekers für die nur so zu erfüllende Aufgabe der Gesundheitspflege.

Die Gesundheitspflege wurde in jüngster Zeit als eine neue Aufgabe bezeichnet, viel Staub wurde aufgewirbelt, aber die geschichtliche Entwickelung, wie leider üblich geworden, gänzlich übersehen.

Medicin und Pharmacie sind von Alters her die Zweige der Gesundheitspflege, der ersteren fällt der mehr augenfällige Theil der Verwerthung im Volke zu, der letzteren die Beschaffung der Arzneistoffe. Der Apotheker war und ist verantwortlich, die Heilmittel für Gesundheitspflege in grösster Reinheit und Aechtheit zu beschaffen, der Arzt verwendet dieselben. Legt nun der Arzt, den sehr dankenswerthen Erfahrungen folgend, ein grösseres Gewicht auf die Beschaffung von Nahrung und Wohnung, so ist es die Aufgabe des Apothekers, dieselben Prüfungen auch hier zum Heile der Gesundheitspflege zu verwerthen, wie er dieselben zur Feststellung der Güte der Arzneistoffe schon längst verwendet. Steigt die Zahl der verschiedenen Mittel und die Art der Verfälschung, der Zubereitung, so steigt auch die Forderung für die Ausbildung in diesen Untersuchungszweigen.

So wenig die Pharmacie von je der Wissenschaft entgegen trat, vielmehr zur Entwickelung der gesammten Naturforschung den Eck- und Grundstein lieferte, so wenig wird ein gebildeter Mensch die Entwickelung der theoretischen Forschungen im Gebiete der Botanik, Chemie und Physik in ihrer Bedeutung verkennen. Aber die Begrenzung für das Fach verlangt, dass die theoretischen Speculationen nur als Zweige der allgemeinen Ausbildung anzusehen sind, die eigentliche pharmaceutische Entwickelung liegt in dem Gebiete der Gesundheitspflege, sei es in Form der Arznei, der Nahrungs-

mittel oder in der Vorbeugung und Beseitigung der als schädlich erkannten äusseren Verhältnisse.

Der Arzt hat auch hier in der Regel die Veranlassung zu geben und mit dem Apotheker gemeinsam die Ausführung zu berathen und festzustellen.

Das ist durchaus keine Neugestaltung des Apothekerwesens, sondern die naturgemässe Entwickelung, wie sie aus den jetzigen, ganz allmählich herangebildeten Zuständen der Medicin, der Gesundheitspflege, sich ergiebt und dem Apotheker fällt hierbei der angemessene Theil zu, seine erworbene Bildung zu verwerthen.

Darf ein kleiner Vorwurf hier ausgesprochen werden, so ist es der, dass von Behörde und Arzt durchaus nicht sofort klar, der Geschichte entsprechend, erkannt wurde, wem, neben dem Arzte, die Ausführung zukomme. Bald sollte der Arzt selbst die untersuchende Person mit abgeben, bald vertrat man die Ansicht, dass besondere Chemiker dazu nöthig seien und herangebildet werden müssten, und diese irrigen Anschauungen haben nicht wenig zu ebenso unrichtigen Folgerungen im Gebiete der Ausführung Anlass gegeben. Auf der anderen Seite blieb der Apotheker, oft aus gerechtem Unwillen, diesem überstürzten Treiben fern oder umgekehrt, er erfasste die rasch auftretende Forderung mit einer noch lange nicht erreichten Sicherheit und gab selbst unbewusst zu Ausschreitungen Anlass.

Schliesslich sind dies wohl nicht zu vermeidende, immerhin kleine, Uebelstände, wie sie stets bei einer scheinbar als neu herantretenden Aufgabe zu entstehen pflegen; sie liegen grossentheils sogar darin begründet, dass auf den heranbildenden Anstalten, den Universitäten, diesen Anforderungen der Zeit eben so wenig Rechnung getragen wurde.

War es von jeher ein berechtigter Stolz des deutschen Apothekers, in seinem Stande die zu erlangende, höhere Bildung als Ziel zu stellen, so bleibt dies unsere Aufgabe nicht minder für die Zukunft und sollten diese Worte nur dazu aufgemuntert haben, den betretenen Weg mit Eifer zu

verfolgen, so liefern wir Alle ein Scherflein zu der weiteren Entfaltung der von der Pharmacie stets gehegten und geförderten Gesundheitspflege.

Bestimmung des Blausäure-Gehalts im Bittermandel-Wasser.

Von H. C. Vielhaber, Apotheker in Soest.

Wenn auch die von Liebig angegebene Methode, die Blausäure durch titrirte Silbersalpeter-Lösung zu bestimmen, eine noch von vielen Practikern angewendete ist, so ist dennoch die Bestimmung des Blausäure-Gehalts im Bittermandel-Wasser nach derselben eine keineswegs befriedigende, weil es nicht leicht ist, den Beginn der durch die Einwirkung des Chlors auf das Silber erfolgenden und das Ende der Prüfung anzeigenden Trübung genau zu erkennen. Directe zur Controle ausgeführte gewichtsanalytische Bestimmung, welche auch von der Pharmacopöe gefordert wird, gab mir stets ein geringeres Resultat. Mohr giebt auch in seinem Lehrbuch der Titrirmethode (2. Aufl.) an, dass die Messung des Bittermandel- oder Kirschlorbeer-Wassers nach Liebig's Methode nicht die Schärfe im Erkennen giebt wie reine Blausäure.

Da ich sehr häufig in die Lage komme, Bittermandel-Wasser destilliren und seinen Gehalt an Blausäure bestimmen zu müssen, und mir aus oben angeführtem Umstande die Liebig'sche Methode sowohl, wie auch die andere von Mohr angeführte auf der Anwendung titrirter Kupferlösung beruhende Methode nicht zuverlässig genug sind, und endlich die gewichtsanalytische Bestimmung zu zeitraubend ist, so wende ich eine bisher noch nicht veröffentlichte, entweder vom verstorbenen Regierungs- und Medicinal-Rath Dr. Pappenheim, oder dem ebenfalls verstorbenen Apotheker Bädecker herrührende Methode an, nach welcher sich die Bestimmung schnell und sicher ausführen lässt.

Eine gewogene oder gemessene Menge des auf seinen Blausäure-Gehalt zu prüfenden Bittermandel-Wassers

wird durch in Wasser suspendirtes Magnesiahydrat schwach alkalisch gemacht, darauf mit einem oder einigen Tropfen Kalichromatlösung und dann so lange mit Zehntel Silberlösung versetzt, bis die entstehende rothe Verbindung der Chromsäure mit dem Silberoxyd nicht mehr verschwindet. Bei vorsichtigem Arbeiten ist es nicht schwer zu erreichen, dass man die zur Fällung nöthige Silbermenge kaum um einen Tropfen überschreitet, und die erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Gewichts-Analyse erhaltenen überein. Das Ende der Arbeit lässt sich ebenso scharf erkennen, wie bei der analogen Chlorbestimmung, auch ist die durch das Magnesiahydrat bedingte weissliche Trübung nicht im geringsten hinderlich zum Erkennen des Endes der Arbeit. Sollte man einmal zu viel Silberlösung zugemessen haben, so lässt sich durch Zurückmessen mit Zehntel Kochsalzlösung der gemachte Fehler gut verbessern.

Das Magnesiahydrat wird bereitet durch Fällen irgend eines Magnesiasalzes mit Aetzkali oder -Natron und nach vollkommenem Auswaschen noch feucht in gut verschliessbare Gläser mit destillirtem Wasser eingespült und so aufbewahrt; durch kräftiges Schütteln der Gläser wird eine zu mehreren Versuchen ausreichende Quantität des Hydrats in Wasser suspendirt erhalten.

Die Einwirkung des Magnesiahydrats auf Silbersalpeter bei Gegenwart von chromsaurem Kali tritt erst ein, nachdem sämmtliche Chromsäure sich mit Silberoxyd verbunden hat, wie auch frischgefälltes Silberoxyd (Magnesia im Ueberschuss) durch chromsaures Kali in chromsaures Silberoxyd umgeändert wird.

Auch zu andern titrimetrischen Arbeiten lässt sich das Magnesiahydrat zweckmässig anwenden; es ist bekannt, dass sowohl in sauren, als auch alkalisch reagirenden Lösungen das Chlor durch Silber titrimetrisch mit Anwendung des chromsauren Kalis als Indicator nicht bestimmt werden kann. Ist die Lösung nun sauer, so kann sie durch Magnesiahydrat alkalisch gemacht werden, und ist zum Titriren geeignet, ein Ueberschuss von Magnesia schadet nicht. Hat man dagegen

in einer durch Alkalien oder deren Carbonaten, so wie durch alkalische Erden basischen Flüssigkeit das Chlor zu bestimmen, so genügt Neutralisation mit Salpetersäure oder irgend einer andern unschädlichen Säure und falls diese im Ueberschuss zugegeben worden ist, Zusatz von Magnesiahydrat bis zur Alkalität.

Zur Anwendung des Phenolphthaleïns.

Von Demselben.

Das vor nicht langer Zeit von Luck zur Titrirung von Alkalien und Säuren als Indicator empfohlene Phenolphthaleïn, welches auch von anderer Seite zur Benutzung bei Sättigung kohlensaurer Alkalien mit Säure gerühmt worden ist, kann hierzu nur unter gewissen Umständen gebraucht werden, Alkalibicarbonate sind nämlich ohne Einwirkung auf dasselbe. Unbekannt hiermit wollte ich es bei der Bestimmung eines Essigs auf seinen Gehalt an Essigsäure anwenden und gab, nachdem ich die Lösung einer gewogenen Menge getrockneter reiner Soda in destillirtem Wasser einige Tropfen der Lösung des Phenolphthaleïns zugesetzt hatte, von dem zu untersuchenden Essig zu, schon nachdem ich etwa die Hälfte der Menge desselben zugesetzt hatte, die, wenn die Angabe des Fabrikanten über die Stärke des Essigs richtig war, nöthig gewesen wäre, verschwand die rothe Farbe, während auf weitern Zusatz von Essig lebhaftes Brausen von entweichender Kohlensäure erfolgte. Hierauf angestellte directe Versuche mit Kalibicarbonat bestätigten es, dass das Phenolphthaleïn ohne Einfluss auf Bicarbonate ist. Es ist desshalb erforderlich, dass bei Benutzung desselben als Indicator bei Sättigung von Alkalicarbonaten mit Säuren die Bildung von Bicarbonaten unbedingt vermieden werden muss.

Mittheilungen der pharmaceutischen Praxis.

Von A. Th. Starting, Apotheker in Rhede.

Kalkhaltiges Magisterium bismuthi.

Vor einigen Jahren kam bekanntlich ein Bismuth. subnitric. in den Handel, welches Ammon enthielt. In der letzten Zeit hat man von dieser Verunreinigung nichts mehr gehört. Ich hatte Gelegenheit, aus 3 verschiedenen Häusern bezogenes Bismuth. subnitric. zu untersuchen. Dasselbe erwies sich vollkommen frei von Ammon, Chlor und Schwefelsäure. Proben mit concentrirtem Essig gekocht, filtrirt mit Schwefelwasserstoffgas vollständig gefällt, filtrirt, verdampft, den Rückstand mit destillirtem Wasser und einem Tropfen Salzsäure aufgenommen, gab mit Ammon neutralisirt, mit oxalsaurem Ammon einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde.

Die Vermuthung liegt nahe, dass der Fabrikant, um sofort alles in Arbeit genommene Bismuth zu verwerthen, die das saure Salz in Lösung habende Flüssigkeit mit Kalkwasser neutralisirt hat und den entstehenden Niederschlag dem durch Wasser gefällten zumischt. Ich löste etwas Bismuth in Salpetersäure auf, fällte mit Wasser, filtrirte vom Niederschlage ab, versetzte das Filtrat mit Kalkwasser; der entstandene Niederschlag wurde ausgewaschen, nach der oben angegebenen Methode geprüft und mit Kalk verunreinigt gefunden. Der durch Wasser erhaltene Niederschlag war frei von Kalk.

Kupferhaltiger Branntwein.

Unter dem 14. August d. J. brachte das pharmaceutische Handelsblatt eine Verfügung des würtembergischen Ministeriums, betreffend Verunreinigung des Branntweins mit Kupfer. Es wird den Fabrikanten und Verkäufern zur Pflicht gemacht, sich zu vergewissern, dass der Branntwein kein Kupfer enthalte. Zu dem Zwecke wird folgende Probe angegeben. Ein viertel Liter Branntwein bis auf ein weniges zu verdampfen, dieses in 3 Theile zu theilen, mit Liq. ammon. caust., Ferr. Kal. cyanat. flav. und blankem Eisen zu untersuchen. Um

eine Verunreinigung des Branntweins mit Kupfer zu verhüten, wird als sicherstes Mittel, Helm und Kühlröhren aus Zinn oder verzinntem Kupfer herzustellen, angegeben. In hiesiger Gegend kommen nur Destillirgefässe, Helm und Kühlröhren von reinem Kupfer in Anwendung. Dieses veranlasste mich einige Proben anzustellen.

Ich entnahm aus acht Brennereien je ein viertel Liter Branntwein, verdampfte denselben, nahm den Rückstand mit etwas angesäuertem Wasser auf, und versetzte mit Schwefelwasserstoffwasser; alle 8 Proben erwiesen sich als vollkommen frei von Kupfer. Vor einigen Jahren wurde einem hiesigen Brennereibesitzer vom Kaufmann Branntwein retournirt, mit dem Bemerken, derselbe enthalte Kupfer. Es stellte sich jedoch heraus, dass im Hause des Kaufmanns zum Ausschank für Essig und Branntwein ein und der nämliche Trichter von Kupfer gebraucht wurde, also wohl daher der eine oder andere Kunde Kupfer in seinem Branntwein bekommen konnte.

Verunreinigung der rohen Schwefelsäure mit Arsen.

20 g. rohe Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, gaben mit Schwefelwasserstoff behandelt 5 Centig. Schwefelarsen, ungefähr 4 Centig. arseniger Säure entsprechend, im Pfunde also 4 g., im Ballon über ein halbes Pfund. Da die rohe Schwefelsäure bekanntlich zu zahllosen industriellen Zwecken angewandt wird, braucht man sich über die ungemein grosse Verbreitung Spuren Arsens nicht zu wundern.

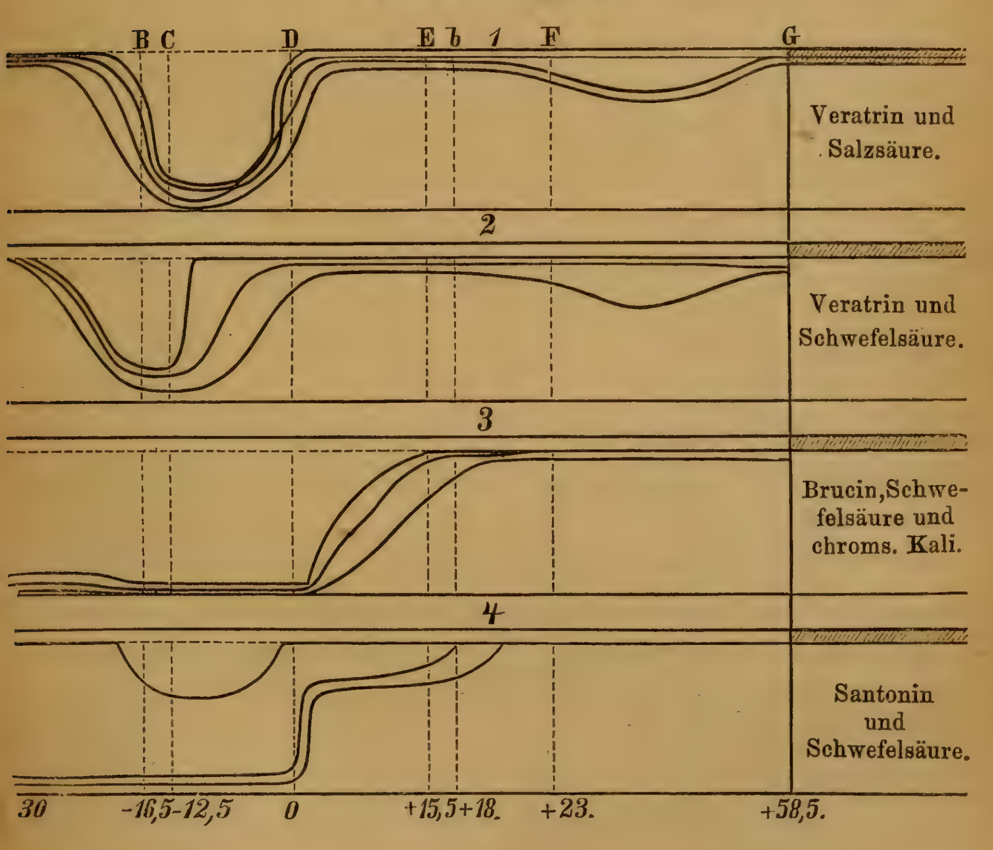
Die Kornbranntweinbrenner setzen jedem in Gährung stehenden Bottich ungefähr 50 g. roher Schwefelsäure zu; die Quantität der Hefe soll dadurch vermehrt werden. Genaue Untersuchungen werden in Hefe und Branntwein Arsen, wenn auch nur minimale Spuren, ergeben.

Absorptionsspectra der Lösungen von Brucin, Morphin, Strychnin, Veratrin und Santonin in concentrirten Säuren.

Von Arthur Meyer.

Herr Professor Flückiger fand, dass salpetersaures Strychnin mit concentrirter Salzsäure erhitzt, ähnlich wie das Veratrin, eine rothe Färbung giebt. Hierdurch veranlasst, verglich ich die Absorptionsspectren dieser beiden gefärbten Flüssigkeiten und untersuchte im Anschlusse daran zugleich noch einige ähnliche Reactionen. Das Resultat ergiebt sich zwar aus den Zeichnungen von selbst, doch will ich hier noch

Absorptionsspectra.



1.

Veratrin und Salzsäure v. sp. Gew. 1,12 erhitzt und nach dem Erkalten untersucht.

Oberste,*)	a. 0,01 Veratrin u. 1 Cbc. Salzsäure		Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite,	b. 0,01 - - 2 - -		
Dritte,	c. 0,01 - - 4 - -		
Vierte,	d. 0,01 - - 6 - -		

2.

Veratrin und concentrirte Schwefelsäure v. sp. Gew. 1,84 erhitzt und nach dem Erkalten untersucht.

Oberste, a. 0,05 Veratrin u. 4 Cbc. Schwefelsäure		Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite, b. 0,05 - - 15 - -		
Dritte, c. 0,00005 - - 1 - -		

3.

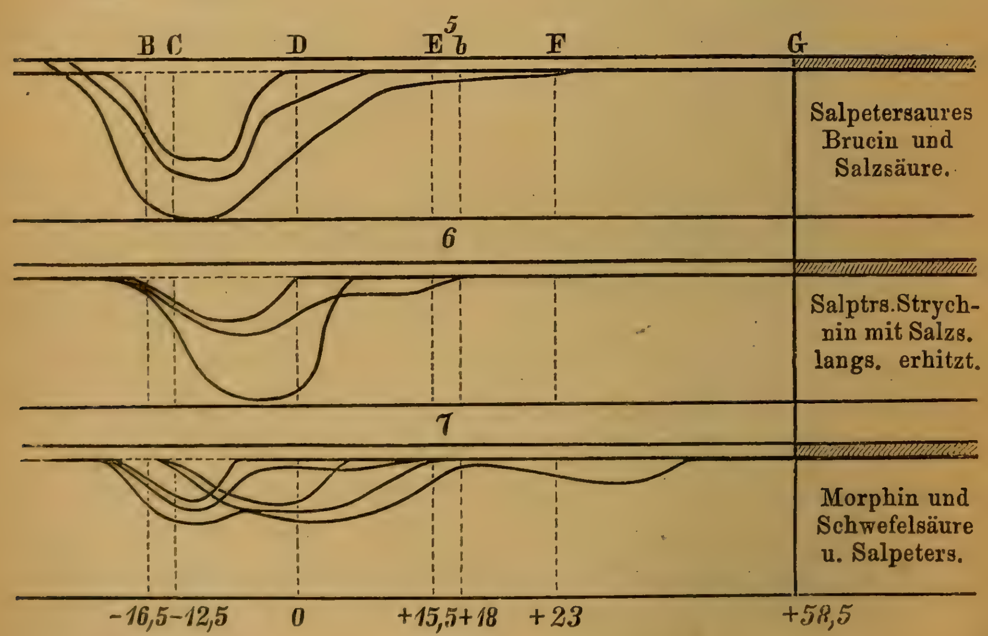
Brucin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, 1,11 sp. Gew., und eine Spur einer Lösung von chromsaurem Kali zugefügt.

Oberste, a. 0,010 Brucin u. 1 Cbc. Schwefelsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite, b. 0,01 - - 2 - -	
Dritte, c. 0,01 - - 4 - -	

4.

Santonin mit concentrirter Schwefelsäure v. sp. Gew. 1,84 langsam erhitzt bis zum Eintritt der Röthung.

Oberste, a. 0,01 Santonin u. 15 Cbc. Schwefelsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite, b. 0,01 - - 40 - -	
Dritte, c. 0,01 - - 5 - -	



*) Die Bezeichnungen „oberste, zweite etc." beziehen sich auf die Orientirung der Curvenenden auf der linken Seite der Zeichnungen. In Figur 7 beginnt man die Zählung bei den am weitesten links stehenden Enden, so dass die beiden weiter rechts beginnenden Curven mit 4 und 5 zu bezeichnen sind.

5.

Salpetersaures Brucin mit Salzsäure v. sp. Gew. 1,12 gekocht bis zum Rothwerden, dann untersucht.

Oberste, a.	0,01	Salpetersaures Brucin u.	2 Cbc. Salzsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite, b.	0,01	- -	- 4 - -	
Dritte, c.	0,01	- -	- 10 - -	

6.

Salpetersaures Strychnin und Salzsäure v. sp. Gew. 1,14 langsam, dann stärker und zuletzt bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit darin erhalten; während der Uebergänge beobachtet.

Dritte, a.	0,05	salpeters. Strychnin u.	5 Cbc. Salzsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Oberste, b.	0,05	- -	- 5 - -	
Zweite, c.	0,05	- -	- 5 - -	

7.

Morphin und Schwefelsäure v. sp. Gew. 1,44 erhitzt; a heiss, b nach dem Erkalten untersucht.

Vierte, a.	0,01	Morphin u.	8 Cbc. Schwefelsäure;	Dicke d. Schicht 18 mm.
Fünfte, b.	0,01	-	- 8 - - ;	- - - 15 mm.

Morphin und Schwefelsäure erhitzt und nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure zugesetzt.

Oberste, c.	0,01	Morphin u.	8 Cbc. Schwefelsäure	Dicke der Schichten 15 mm.
Zweite, d.	0,01	-	- 50 - -	
Dritte, e.	0,01	-	- 100 - -	

zur schnelleren Orientirung auf einiges aufmerksam machen. — Das oberhalb der Curve liegende Feld versinnlicht die unabsorbirte Lichtmasse des Spectrums; die Absorption in den verschiedenen Theilen ist durch Vergleichung mit dem vollständigen Spectrum abgeschätzt, nicht durch Messung bestimmt; die Lage der Sonnenlinien ist durch die daruntergesetzten Entfernungen (*D* gleich 0) noch genauer präcisirt. Die Lösungen sind in der Weise hergestellt, dass die Reactionen mit der grössten Menge Substanz und der geringsten Quantität der Reagentien hervorgerufen, und die Lösungen dann zur Erzeugung der verschiedenen Concentrationen weiter mit Salz- und Schwefelsäure verdünnt wurden.

Die Veratrinreactionen mit Salz- und Schwefelsäure geben, wie man aus den beiden letzten Curven, *d* u. *c* in 1 u. 2, sehen kann, eine gleiche Absorption, nur ist, entsprechend der Intensität der Färbungen, das Spectrum bei einem Gehalte von 0,0002 Veratrin auf 6 Ccm. Schwefelsäure dem gleich, welches 0,01 Veratrin mit 6 Ccm. Salzsäure erzeugt.

Charakteristisch für das Veratrin ist das Auftreten des Absorptionsbandes zwischen *D* u. *F*. Salpetersaures Strychnin zeigt mit Salzsäure einen Wechsel der Färbung durch Gelb, Roth, Orange. Erhitzt man es langsam mit Salzsäure, so tritt zuerst die Absorption „6, Curve *a*“ ein, indem sich die Flüssigkeit hellgelb färbt. Erhitzt man dann weiter, so rückt die Absorption schnell vor und geht zuletzt in den Streifen „6, Curve *b*“ über. Dieser Streifen dehnt sich jedoch mit der Zeit mehr und mehr aus, und das Spectrum bleibt zuletzt, bei der angegebenen Concentration, constant gleich „6, Curve *c*.“

Salpetersaures Brucin giebt ein ähnliches Resultat. Zur Hervorrufung der rothen Färbung muss man beim Brucin viel länger kochen. Nach längerem Kochen sind die Spectren des salpetersauren Strychnins und des salpetersauren Brucins bei gleicher Concentration der Lösung nicht mehr zu unterscheiden.

Brucin mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung zeigt gleiche Absorption.

Das Santonin giebt mit Schwefelsäure eine nach dem Violett hin verlaufende Absorption, die als dunkler Streifen bis dicht über die Natronlinie tritt.

Die grüne Lösung des Morphins in heisser Schwefelsäure, welche das Roth durchlässt, absorbirt sehr stark beim Zusatz einer Spur von Salpetersäure und lässt, dann verdünnt, mehr Gelb und Violett durch, indem sie eine schöne rothe Farbe annimmt. *Pharmaceutisches Institut der Universität Strassburg. Juli 1878.*

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von A. Hilger.

1. Die Trinkwasserverhältnisse der Stadt Erlangen.

Die Trinkwässer der Stadt Erlangen sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung und Beachtung gewesen.

v. Gorup-Besanez hat sich zuerst mit der Frage beschäftigt, indem Grundwasserbestimmungen schon seit 1866, neben Härtebestimmungen u. s. w. vorgenommen wurden. Im Jahre 1868 nahm Dr. Fr. Schnitzer auf Veranlassung von v. Gorup weitere Untersuchungen wieder auf und theilte seine Resultate in einem Werke „Die Hydrographie der Stadt Erlangen. Erlangen Ed. Besold. 1872“ mit. Wenn ich auf dieses Thema abermals jetzt zurückkomme, so veranlassen mich hierzu wiederholte Untersuchungen der öffentlichen Brunnen im Winter 1876/77 und vieler Privatbrunnen hiesiger Stadt in den Jahren 1875, 76 und 77, welche einerseits die Veränderungen der Trinkwässer zeigen, andererseits einen weiteren Beitrag zur Trinkwasserfrage überhaupt liefern.

Zur allgemeinen Orientirung dürfte zunächst eine kurze Uebersicht über die hydrographischen Verhältnisse, so wie die Untersuchungsresultate von Schnitzer am Platze sein. Die geologische Formation, auf welcher sich Erlangen ausdehnt, ist die Keuperformation und zwar in bedeutender Mächtigkeit (mehr als 700′), wie die Erfahrungen bei Bohrversuchen zeigten. Der Boden, auf dem die Stadt liegt, ist ohne bedeutende Erhebungen und besteht aus einem 30—40′ mächtigen Sandlager, darunter mit wechselnden Schichten von Thon und Sandstein. Im Norden ist die Stadt von einer Höhe, dem Burgberge begrenzt, der aus Stubensandstein besteht.

Die Stadt liegt am rechten Ufer der Regnitz, eines Flusses, von Süden nach Norden im Laufe gerichtet, der 2 kleine Flüsschen, den Rödelheimbach, von Osten oder mehr Südosten kommend, sowie die Schwabach, ebenfalls von Osten eintretend, aufnimmt. Der Rödelheimbach begrenzt Erlangen im Süden, die Schwabach im Norden. Der ebenfalls vorbeifliessende Ludwigs- oder Donau-Mainkanal hat wohl keinen Einfluss auf die Grundwasserverhältnisse der Stadt, wie überhaupt auch die 3 genannten Gewässer den Grundwasserstand nur im beschränkten Maasse beeinflussen.

Schnitzer's Resultate des Jahres 1868 zeigen uns ferner, dass der niedrigste Stand des Grundwassers zu Ende oder zu Anfang des Jahres ist, der höchste Stand im späteren

Frühjahre, meistens erst im Sommer. Ferner ist erwiesen: Abnahme der Rückstandsmenge mit dem Sinken, Zunahme mit dem Steigen, hoher Alkaligehalt der untersuchten Wässer, Zunahme des Kaligehaltes mit der Tiefe der Brunnen, gleichzeitig theilweise Abnahme des Natrongehaltes, geringere Härte, wenn Vermehrung des Gesammtrückstandes durch Alkalien, höhere, wenn durch alkalische Erden. Ferner ist erwähnenswerth auffallend hoher Gehalt an organischer Substanz nur bei den weniger tiefen Brunnen und die Zahlen für den Gesammtrückstand in nachstehender Uebersicht:

	Gramm im Liter
Kleinste, beim Grundwasser beobachtete Rückstandsmenge	0,1388
Grösste, beim Grundwasser beobachtete Rückstandsmenge	2,2080
Kleinste im artes. Wasser	0,1204
Grösste - - -	3,060
Mittelzahl der 4 Flusswässer	0,1848

Die Härtegrade schwankten im J. 1868 nach Schnitzer zwischen 3,8 und 15,4, nur ein Brunnen besass 27 Härtegrade.

Die Bestimmungen des Winters 1876/77 wurden auf die öffentlichen Brunnen der Stadt ausgedehnt, da auf diese Weise das beste Bild über die Trinkwasserbeschaffenheit der Stadt gegeben werden konnte und von sämmtlichen Brunnen das Vergleichsmaterial aus dem Jahre 1868 vorlag. Ausserdem mögen noch zur Characteristik der Trinkwässer der Stadt Erlangen eine Reihe von Trinkwasseruntersuchungen Erwägung finden, welche in den Jahren 1875,76 und 1877 in verschiedenen Stadttheilen von Privatbrunnen gemacht wurden.

Die Untersuchung wurde ausgedehnt auf:

1) Feststellung der Temperatur,
2) Bestimmung des Gesammtrückstandes, bei 150 ^{0} C. getrocknet,
3) des Glührückstandes,

4) Bestimmung des Chlorgehalts und
5) des Salpetersäuregehaltes (mittelst Indigolösung auf volumetrischem Wege),
6) Bestimmung der organischen Substanz (nach Kubel.)

Auch wurde auf Vorhandensein von Ammon und salpetriger Säure geprüft, und hie und da auch eine mikroskopische Prüfung vorgenommen.

Das Gesammtresultat lasse ich nun in tabellarischer Uebersicht folgen, welcher auch des Vergleiches halber die Zahlen für die Gesammtrückstandsmenge des Jahres 1868 beigefügt sind.

Bei den öffentlichen Brunnen ist die Reihenfolge absichtlich nach der Zunahme der Gesammtrückstandsmenge gewählt.

(Siehe Tabelle Seite 420.)

Nach vorliegenden Resultaten lassen sich die Trinkwässerverhältnisse der Stadt Erlangen durchaus nicht als besonders günstige bezeichnen. Diese Thatsache darf uns aber nicht wundern, wenn die bestehenden Verhältnisse berücksichtigt werden, das fast vollständige Fehlen jeder Canalisation, die sehr primitiven Düngerstätten in ihrer Anlage, der Umstand, dass fast sämmtliches Spülwasser und sonstige Abfälle flüssiger Natur der Küchen, Schlächtereien etc. Gelegenheit haben, nach Belieben in den Boden einzudringen. Der gesammte Boden, auf welchem die Stadt steht, ist imprägnirt mit organischen Stoffen, den Mineralsalzen der Jauchen etc., welche, was noch sehr zu schätzen ist, namentlich hinsichtlich der organischen Substanzen, jedenfalls in dem porösen, sandigen Boden verhältnissmässig sehr rasch weitere Oxydationsprocesse erleiden. Für diese Auffassung sprechen die sehr hohen Zahlen, die die Tabelle für den Salpetersäuregehalt angiebt, bei verhältnissmässig geringem Gehalt an organischen Stoffen, ferner der sehr hohe Chlorgehalt, der ja erfahrungsgemäss einen der besten Prüfsteine abgiebt für den Zufluss von Jauche zu einem Trinkwasser.

Die Tabelle zeigt uns ferner, dass eine grosse Zahl der Trinkwässer sich bedeutend verschlechtert haben, seit 1868 besonders die Brunnen Nr. 2, 8, 11, 15, 18, 19, 23, 26, 27,

In 100,000 Theilen.

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C⁰.	1868 Gesammt-rückstand.	1877 Gesammt-rückstand	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
	A. Oeffentliche Brunnen.									
1	Waldstrasse	Haus No. 11	8⁰	—	14,01	10,0	2,478	0,1788 = 0,0452 Sauerstoff	4,137	
2	Marktplatz	Conditor Mengin	10,5⁰	12,04	14,02	10,24	1,062	0,2938 = 0,07 -	Spuren	
3	Südl. Stadtmauergasse	—	8,5⁰	22,00	14,01	10,46	1,770	0,4490 = 0,1135 -	5,448	
4	Friedrichstrasse	No. 31	7⁰	28,10	17,01	9,56	1,947	0,2041 = 0,0517 -	5,516	
5	Bohlenplatz	Friedrichstr. No. 55	8,5⁰	37,84	19,50	12,56	1,770	0,2857 = 0,0732 -	4,563	
6	Weisse Ochsengasse	Strauss	9⁰	31,40	19,06	15,52	3,009	0,5307 = 0,1344 -	5,516	
7	Sieglitzhoferstrasse	No. 16	10⁰	—	18,04	14,01	2,478	0,2084 = 0,0527 -	6,896	Salpetrige Süure, Ammoniak in Spuren.
8	Neustädter Friedhof	—	8⁰	19,20	21,02	16,05	2,478	0,2792 = 0,0754 -	4,137	
9	Bohlenplatz	Friedrichstr. No. 45	8⁰	50,60	23,50	18,50	2,476	0,4327 = 0,1096 -	6,551	

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C°.	1868 Gesammtrückstand.	1877 Gesammtrückstand.	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
10	Bohlenplatz	No. 12	10,25°	30,00	24,02	18,02	3,186	0,188 = 0,0398 Sauerstoff	6,206	
11	Bruckerstrasse	—	8,5°	24,80	26,50	23,02	3,894	0,4471 = 0,1132 -	7,585	
12	Nürnbergerthor	—	8,75°	37,20	32,50	24,01	3,186	0,607 = 0,159 -	11,033	
13	Heuwaaggasse	—	10,25°	35,36	33,50	22,01	4,956	0,2031 = 0,0587 -	5,902	
14	Obere Carlstrasse	No. 34	7,5°	43,88	38,20	28,80	4,779	0,1857 = 0,0483 -	9,6544	
15	Sieglitzhofer Thor	—	5°	36,08	37,02	30,5	7,664	0,2982 = 0,0754 -	8,621	
16	Marktplatz	Rathhaus	9,25°	54,12	40,00	17,02	6,018	0,3628 = 0,0826 -	3,995	
17	Harfengasse	No. 21 Schwarz. Thor	9°	56,20	42,56	41,04	4,779	0,1545 = 0,0415 -	9,654	
18	Essenbach	No. 29	7,5°	31,00	44,72	37,50	4,248	0,1788 = 0,0452 -	5,869	
19	Neue Gasse	Bierbrauerei Holzberger	10,25°	32,08	42,50	37,00	7,788	0,2041 = 0,0517 -	12,233	
20	Puckenhoferstr.	No. 26	7,75°	—	46,02	30,04	9,558	0,2982 = 0,0754 -	13,792	

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C°.	1868 Gesammtrückstand.	1877 Gesammtrückstand.	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
21	Wöhrstaude	Stadtbrauhaus	9°	67,62	46,50	39,01	6,018	0,3572 = 0,0905 Sauerstoff	11,033	
22	Geismarkt	Drechsler Reck	10,25°	68,00	47,10	29,50	5,310	0,5690 = 0,1440 -	11,803	
23	-	No. 3	10,25°	46,88	47,00	34,0	5,664	0,3511 = 0,0888 -	8,152	
24	-	Bäcker Strebel	10,5°	64,12	50,01	38,1	8,288	0,1847 = 0,0359 -	11,804	
25	Schiffgasse	—	10,25°	54,48	51,00	37,00	8,496	0,4963 = 0,1256 -	8,626	
26	Herrengasse	—	8,75°	49,60	51,24	42,25	5,31	0,7425 = 0,118 -	11,723	
27	Langerweg	Ross	10,5°	54,44	60,01	50,52	10,266	0,40 = 0,1013 -	14,481	
28	Marktplatz	bei Muth	10°	63,00	60,20	39,70	10,264	0,2938 = 0,0749 -	6,5008	
29	Am Bahnhof	—	10°	61,20	60,30	57,04	8,596	0,2041 = 0,0516 -	14,144	
30	Vor dem Nürnberger Thor	vor der Stadt Nürnberg	7°	54,80	60,50	42,02	4,956	3,2742 = 0,8289 -	13,792	
31	Hauptstrasse	v. d. Leihhaus	10,25°	70,56	66,82	58,80	10,62	0,3571 = 0,0930 -	13,792	

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C°.	1868 Gesammt-rückstand.	1877 Gesammt-rückstand.	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
32	Engelgasse	—	10,25°	66,72	67,50	51,01	8,946	0,4220 = 0,1073 Sauerstoff	12,712	
33	Helmgasse	grüner Baum	10°	61,20	69,30	46,06	10,796	0,1848 = 0,0431 -	19,308	
34	Spitalstrasse	No. 20	$10,75^{5}$	77,34	74,00	50,50	10,443	0,0360 = 0,0091 -	21,156	
35	Holzmarkt	vor dem Schulhaus	8°	142,8	74,51	56,50	9,912	0,2957 = 0,0735 -	19,522	
36	Schulgasse	—	10,25°	58,80	74,50	68,00	10,266	0,26840 = 0,0682 -	13,792	
37	Hauptstrasse	No. 74	10,25°	57,68	77,00	62,10	12,59	0,2179 — -	21,792	
38	Altstädt. Kirchenplatz	—	10°	70,92	78,02	67,21	9,912	0,3511 = 0,0888 -	14,481	
39	Holzmarkt	vor der Kirche	9°	88,40	81,30	58,80	11,682	0,6174 = 0,1532 -	19,522	
40	Essenbach	No. 12	8,5°	77,40	84,50	73,06	7,788	0,2982 = 0,0754 -	5,869	
41	Spitalstrasse	Ecke der Mühlgasse	9,5°	75,40	85,00	52,06	13,452	0,1331 = 0,0399 -	24,516	
42	Hauptstrasse	vor der Adler-Apotheke	10,25°	79,60	86,04	60,02	14,414	0,1622 = 0,04107 -	23,978	Spuren von salpetriger Säure u. Ammon.

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C°.	1868 Gesammtrückstand.	1877 Gesammtrückstand.	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
43	Bayreutherstrasse	—	9°	78,24	88,50	74,50	10,974	0,2982 = 0,0751 Sauerstoff	17,926	
44	Marktplatz	vor dem Rothen Haus	7,25°	92,20	101,04	58,26	21,24	0,4194 = 0,1024 -	18,16	Spuren von salpetriger Säure. 0,115 Ammoniak in 100,000 Thln.
45	Gerberei	—	9°	95,80	94,0	83,72	14,514	0,8049 = 0,2036 -	14,418	Deutliche Ammonreaction.
46	Obere Carlstrasse	—	7,5°	122,00	104,06	92,04	13,098	1,5812 = 0,3741 -	24,136	Ammoniak und Salpetersäure.
47	Kuttlergasse	—	10°	87,20	105,22	103,40	19,824	0,3875 = 0,0981 -	25,515	Ebenso.
48	Neue Gasse	No. 7	10,5°	77,40	111,50	103,52	19,116	0,417 = 0,1054 -	24,82	-
49	Drei Cederngasse	—	10,5°	89,68	115,56	101,82	17,246	0,4654 = 0,1184 -	24,825	-
50	Hauptstrasse	No. 114	10,5°	101,0	125,04	109,01	20,532	0,5018 = 0,1261 -	26,411	-
51	Bräuhausgasse	—	8,5°	220,8	143,04	129,5	28,320	1,281 = 0,3245 -	23,446	3,02 Ammoniak in 100,000 Theilen. Dieser Brunnen ist ausser Benutzung.

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C°.	1868 Gesammtrückstand.	1877 Gesammtrückstand.	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
	B. Privatbrunnen.									
52	Einreiner's Brunnen 1876 untersucht	—	—	—	120,00	95,00	20,5	—	28,5	Ammoniak, 45 in 100,000 Theilen; 0,95 Phosphors. in 100,000 Thln.
53	Brunnen von Graveur Knopf 1876	Obere Carlsstrasse	—	—	32,0	28	2,83	—	2,5	—
54	Wasser der Universitätsaugenklinik 6. Juni 1877	—	—	—	31,8	18,8	5,25	0,1465	11,55	—
55	Brunnen aus dem Hofe des Rentamtes 1876	—	—	—	67,6	48,6	10,44	—	16,9	Spuren v. Ammon u. salpetr. Säure.
56	Brunnen von Silberarbeiter Salé 1876	Bruckerstrasse No. 2	—	—	74,20	45,60	12,39	—	17,71	
57	Brunnen von Loos 1877	—	—	—	53,6	39,6	7,78	—	12,32	
58	Brunnen, medicin. Klinik 1877	—	—	—	42,0	32,5	14,16	—	9,24	
59	Brunnen, Entbindungsanstalt 1877	—	—	—	55,0	36,8	7,788	—	21,79	

No.	Brunnen.	Lage.	Temperatur in C°.	1868 Gesammtrückstand.	1877 Gesammtrückstand.	Glührückstand.	Chlor.	Organische Stoffe, d. h. Mengen des übermangansauren Kali.	Salpetersäure.	Bemerkungen.
60	Brunnen, im Hofe des Magistrats-Gebäudes	—	—	—	70,0	52,0	10,62	—	27,43	Spuren von salpetriger Säure.
61	Brunnen im Glückshaus	—	—	—	23,5	13,5	1,59	—	5,58	Spuren salpetriger Säure.
62	Brunnenwasser 1876	Obere Carlsstrasse 22	—	—	62,5	54,4	10,9	0,5681	16,2	Salpetrige Säure. Ammoniak.
63	Brunnen 1876	Obere Carlsstrasse 23	—	—	93,2	68,0	8,49	0,8674	16,48	Ebenso.
64	Brunnen 1877	No. 53	—	—	116,0	86,0	22,64	0,9214	21,04	Ebenso.

30, 32, 33, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 47, 48, 49, 50, nahezu die Hälfte.

Eine weitere Thatsache zeigt die Tabelle bei den Wässern der Brunnen No. 5, 9 und 10, welche eine bedeutende Abnahme des Gehaltes an Gesammtrückstand zeigen und auf einem Territorium liegen, welches seit mehreren Jahren canalisirt ist, nemlich diese, dass sicher der Canalisation diese Verbesserung zuzuschreiben ist. Ebenso bestätigen die Untersuchungsresultate, welch' wichtigen Factor der Chlorgehalt eines Trinkwassers hinsichtlich der Beurtheilung der Güte bildet. Mit dem Steigen des Chlors sehen wir den Gehalt an Gesammtrückstand, an Salpetersäure, organischen Stoffen, ja auch salpetriger Säure und Ammoniak vermehrt. Die Chlormengen bleiben die beste Kritik für allenfallsige Zuflüsse von Jauche oder Latrineninhalt zu einem Trinkwasser.

Dabei muss aber stets auch berücksichtigt werden, dass die aufgestellten Grenzzahlen der verschiedenen Bestandtheile für die Beurtheilung des Trinkwassers nicht so ängstlich als Normen aufgestellt werden dürfen. Ich möchte nach meinen Erfahrungen sogar hinsichtlich der Grenze des Chlor- und Salpetersäuregehaltes im Trinkwasser vorschlagen, ein Wasser noch nicht zu verwerfen oder zu charakterisiren als schlechtes Trinkwasser, wenn es in 100,000 Theilen = 5 Theile Chlor und 10 Theile Salpetersäure enthält, vorausgesetzt, dass nicht salpetrige Säure und Ammoniak in grösserer Menge oder auch reichlich organische Substanzen vorhanden waren. Wiederholt sind mir Fälle vorgekommen, bei welchen Trinkwässer, so wohl vereinzelt in Städten, als auch zahlreich in bestimmten Distrikten, die erwähnten hohen Zahlen für Chlor und Salpetersäure zeigten bei sonst grosser Reinheit und vortrefflicher Beschaffenheit. — Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich in hervorragender Weise unterstützt von Herrn W. Rössler, meinem Assistenten, so wie meinen Schülern und früheren Assistenten, den Herren Dr. L. Mutschler, Dr. C. Krauch, Apotheker Schmalzigaug, so wie den Herren R. Luz, cand. chem., und Dr. Kopp.

2. Erfahrungen auf dem Gebiete der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel.

Die Erfahrungen auf dem Gebiete der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sind äusserst vielseitig, interessant, werthvoll für wissenschaftliche Forschungen, mitunter aber auch sehr beklagenswerth, wenn wir die Resultate mancher Untersuchungen, angeblich von Sachverständigen geführt, hören, die sehr auseinander gehende Gutachten über einen und denselben Gegenstand vernehmen. Zu leicht wird auf diesem Gebiete gesündigt und geglaubt, jeder, der einmal ein bischen chemisch gearbeitet hat, ist im Stande, auf diesem Gebiete Alles zu erledigen. Die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel verlangt einen gewandten, erfahrenen, zuverlässigen analytischen Chemiker, ebenso einen tüchtigen Mikroskopiker, der namentlich auf pflanzenhistologischem, ja auch thierhistologischem Gebiete erfahren ist; so auch sind pharmacognostische Kenntnisse sehr werthvoll. Unser Streben muss es auf diesem Gebiete sein, vor Allem die Untersuchungsmethoden zu vervollkommnen, *einheitliche* Methoden einzuführen, die normalen Verhältnisse der Nahrungs- und Genussmittel hinsichtlich der Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung zu studiren und *festzustellen*, ebenso die in der That vorkommenden Verfälschungen von denen zu sondern, die in willkührlichster Weise von unseren Literaten ohne Kritik und wie oft ohne Sachkenntniss, immer wieder dem grossen Publicum vorgeführt werden. Durch Austausch der gemachten Erfahrungen ist es zunächst möglich, geordnete Verhältnisse in die Untersuchungsmethoden zu bringen. Diesen Standpunkt einnehmend, beabsichtige ich in einer Reihe von Abhandlungen meine Erfahrungen auf dem genannten Gebiete mitzutheilen, welche zu machen mir dadurch Gelegenheit geboten war, dass in meinem Laboratorium seit mehreren Jahren die Controle der Nahrungs- und Genussmittel der Stadt Erlangen zur Ausführung gelangt und seit einem Jahre die Controle in derselben Richtung der benachbarten Städte Fürth und Schwabach. Es liegt dadurch reichliches Material zur Beobachtung vor, das besonders den hier

studirenden Pharmaceuten und Chemikern zu Gute kommt, welche sich mit diesem Gebiete beschäftigen wollen.

Bei Besprechung der einzelnen Themata wird sich Gelegenheit finden, auch andere Fragen und Einrichtungen zu beleuchten, welche eine geordnete Controle überhaupt in's Leben zu rufen im Stande sind.

I. Mehl.

Bei der Untersuchung des Mehles ist die mikroskopische Untersuchung als die erste, zur Orientirung in jeder Beziehung geeignet, zu nennen. Als 2. Probe wird zu empfehlen sein die Probe mittelst Chloroform unter Wasserzusatz, um Beimengungen mineralischer Natur zu erkennen. Auf eine gute Messerspitze voll Mehl bringt man das 5 fache Volum Chloroform nebst etwa 60—80 Tropfen Wasser. Die Masse wird in einem spitz zulaufenden Glase am besten gut gemengt oder geschüttelt und stehen gelassen. Die mineralischen Beimengungen werden sich zu Boden setzen, während das Mehl an der Grenze der Chloroform- und Wasserschichte sich schwebend erhält. Durch vorsichtiges Abgiessen der oberen Flüssigkeit ist es möglich, die mineralischen Beimengungen näher zu prüfen.

Die Einäscherung kann nach der Vohl'schen Methode geschehen oder eben so gut, wie ich mich bei zahlreichen Aschenbestimmungen überzeugte, durch Einäschern in Porzellantiegeln, am besten sog. Glühschälchen mit der Vorsicht, dass beim Beginn der Arbeit mit möglichst kleiner Flamme gearbeitet wird, wodurch eine weisse Asche nach kurzer Zeit erhalten wird. Ausser der mikroskopischen Prüfung und der Prüfung auf mineralische Beimengungen mittels der Chloroformprobe oder Einäscherung werden keine weiteren Proben in den meisten Fällen nöthig. Die Wasserbestimmung ist unter Umständen nothwendig, ebenso die Bestimmung des Klebergehaltes (Roggenmehl 12 %, Weizenmehl 12—15 %.

Von 150 Mehlsorten, welche untersucht worden, war nur eine einzige Sorte mit Sand vermischt, circa 2 %. Fremde Mehlsorten, Leguminosenmehl oder fremde Stärkezusätze waren niemals beobachtet.

Bei 10 Wasserbestimmungen reiner Roggenmehl- und Weizenmehlproben schwankte der Feuchtigkeitsgehalt zwischen 10 und 16 %. Es wurden circa 30 Aschenbestimmungen von Weizenmehlsorten, sowie 17 Aschenbestimmungen von Roggenmehlen vorgenommen. Bei Weizenmehl schwankte der Aschengehalt zwischen 0,4 — 1,26 % bei Roggenmehl zwischen 0,88 — 1,6 %. — Als Grenzzahlen für die Aschenmengen dürften sich jedoch mit der Berücksichtigung, dass bei der Herstellung der Mehlsorten oft unabsichtliche Beimengungen mineralischer Natur ergeben, empfehlen lassen, für Roggenmehl = 2 %, für Weizenmehl 1,5 %. Noch glaube ich, namentlich für den weniger Erfahrenen, die Bemerkung machen zu sollen, dass die Weizenmehlsorten des Handels fast alle auch vereinzelte Roggenmehlstärkekörner zeigen, die wir niemals als absichtliche Beimengung deuten dürfen, bevor eine gründliche mikroskopische Prüfung in zahlreichen neuen Proben in der That eine grössere Verbreitung constatirt.

II. Wurstwaaren.

Die Vermischung der Wurstmasse mit Stärkmehl oder Semmelmehl, Roggenmehl wurde in zahlreichen Fällen beobachtet. Von 30 Wurstproben waren 12 Stück (40 %) mit Stärkmehl und zwar in beträchtlichen Mengen versetzt. Fuchsinfärbung war nicht vorhanden.

Bei der Prüfung auf Stärkebeimengung genügt die mikroskopische Prüfung und die Jodreaction. Der wenig Erfahrene im Mikroskopiren begnüge sich mit der Jodreaction, bei welcher aber stets zu beachten ist, dass die Gewürze der Wurstwaaren ebenfalls Stärke führen.

Die Jodreaction giebt zuverlässige Resultate entweder durch Betupfen eines Querschnittes Wurst an verschiedenen Stellen mit verdünnter Jodtinctur, oder circa 2 Minuten langes Kochen einer Wurstprobe mit wenig Wasser und Prüfung der, wenn nöthig, filtrirten Abkochung, mit Jodtinctur, welche bei Stärkmehlfälschung stets eine blaue Färbung giebt. Längeres Kochen veranlasst oft eine Auf-

quellung der Gewürzestärke, in welchem Falle eine schwach grünblaue Färbung entsteht. Es ist daher stets zweckmässig, Wurstproben, möglichst von Gewürzen befreit, zu dieser Probe zu benutzen.

III. Essig.

Schon früher habe ich in dieser Zeitschrift über die Erkennung von Mineralsäuren Erfahrungen mitgetheilt, auch damals das Vorhandensein freier Schwefelsäure in der käuflichen Waare constatirt. Ich komme auf dasselbe Thema heute wieder zurück, da weitere Beobachtungen mir die Empfindlichkeit des Methylviolettes (in 0,01 % Lösung) zur Erkennung der Mineralsäuren wiederholt bestätigt haben. Die Prüfung der Essigsorten des Handels, deren circa 200 bis jetzt zur Untersuchung kamen, wird in nachstehender Weise ausgeführt:

Zunächst Prüfung mit Methylviolettlösung durch Zusatz von 2 — 3 Tropfen dieser Lösung zu circa 10 — 20 C. C. Essig. Tritt keine Farbenänderung zu Grünblau oder Grün ein, so wird dieselbe Probe im Wasserbade bis auf ein Drittheil concentrirt, um nachzusehen, ob nicht bei stärkerer Concentration dennoch vielleicht Farbenänderung eintritt. Wird die Gegenwart freier Mineralsäuren bestätigt, so reihen sich direct 2 Proben an:

1) Probe auf freie Schwefelsäure durch Concentration der Essigprobe im Wasserbade auf ein kleines Volumen und Zusatz eines Stückchen Rohrzuckers.
2) Probe auf Salzsäure durch Destillation einer Essigmenge, am besten in einem Fractionirkölbchen mit angelegtem Kühlrohre von Glas, und Prüfung des Destillates mit Silbernitrat.

Es ist sehr beklagenswerth, dass mir wiederholt Essigproben vorgelegt wurden, als mit Schwefelsäure verfälscht auf Grund der Chlorbaryumreaction, welche von den sog. Sachverständigen allein angewandt wurden.

Die Stärke des Essigs wird stets am besten auf volumetrischem Wege mit Normalkali bestimmt.

Eine Rücksichtnahme auf freie Salpetersäure als Verfälschungsmittel, ebenso auf scharfe Gewürzezusätze scheint niemals bei der Untersuchung nöthig zu sein. — Bei meinen Untersuchungen hat sich hinsichtlich der Stärke des Essigs die beklagenswerthe Thatsache gezeigt, dass die Speiseessige meist nur 2—2,5 % wasserfreie Essigsäure enthalten, ja der Prozentsatz oft unter diese Zahlen herabsinkt. Die Anforderungen, welche wir hinsichtlich der Speiseessige stellen müssen, sind: mindestens ein Gehalt von 3 % wasserfreier Essigsäure. — Das Auftreten des Kahnpilzes (Mycoderma vini) im Essig ist wiederholt, namentlich im Sommer, beobachtet worden. Solche Essige zeigen trübe Beschaffenheit und stets einen sehr niedrigen Gehalt an wasserfreier Essigsäure, niemals 2 %, stets unter diesem Prozentsatz und sind meines Erachtens zu beanstanden.

IV. Gewürze.

In den letzten 4 Jahren kamen 179 Gewürzproben zur Untersuchung, von welchen 36 % verfälscht waren.

Die Verfälschungen bestanden in fremden Mehlbeimengungen, Leguminosen- und Roggenmehl, Kartoffelstärke, gemahlenen gebrannten Eicheln, bei Piment entölte gepulverte Nelken, mit Nelkenöl wieder parfümirt, bei Zimmtsorten ausschliesslich fremdes Mehl in Form von Roggenmehl und Leguminosenmehl. An mineralischen Beimengungen waren die gemahlenen Pfeffersorten sehr reich in Form von Sand, gemahlenem Thon, Ziegelmehl, Gyps, gemahlenen oder zerstossenen Thongeschirrscherben etc. — 33 Proben gemahlener Pfefferproben hatten einen weit über 6 % gehenden Gehalt an Mineralbestandtheilen.

Bei der Prüfung der Gewürze bleibt, wie schon früher von mir in dieser Zeitschrift erwähnt, die mikroskopische Prüfung obenanstehend bezüglich des Werthes bei der Beurtheilung der Reinheit der Gewürze, ausserdem die Feststellung des Aschengehaltes. Bezüglich des Aschengehaltes der reinen Waare fand ich das in dieser Richtung früher Mitgetheilte bestätigt. Bei schwarzem Pfeffer schwankt der Aschengehalt zwischen 3 und 5 %, trotzdem glaube ich

6 % als Grenze feststellen zu sollen, da oft zufällige Beimengungen unabsichtlicher Art vorkommen können. Bei gemahlenem, reinem weissen Pfeffer ist die Grenze für den Aschengehalt 4 %, bei gemahlenen reinen Zimmtproben 4,5 %.

Als gemahlenen Zimmt finden wir meistentheils die Holzcassia in Anwendung, seltner den chinesischen Zimmt. Die Holzcassia ist reicher an Stärkekörnern an und für sich, was wohl der Berücksichtigung werth, wenn eine andere Probe zur Erkennung der Stärke, wie beispielsweise das Aufkochen mit Wasser und Prüfung auf Stärke mit Jodlösung beabsichtigt ist.

Ueber Fette, Wein, Bier und andere Fragen werde ich in nächster Zeit weitere Erfahrungen mittheilen.

Erlangen, im September 1878.

Bericht über Untersuchung des „Balsamum antarthriticum Indicum."

Von Dr. B. Hirsch, Apotheker zu Frankfurt a/Main.

Auf Wunsch der Firma Elnain & Co. hier unterwarf ich eine Probe des genannten „Balsams" einer Untersuchung, die ursprünglich eigentlich weiter nichts als eine Vergleichung mit Gurjunbalsam bezweckte, um festzustellen, ob die von mehreren Seiten geäusserte Muthmassung, dass diese beiden Körper identisch oder nahe verwandt seien, ihre Berechtigung habe oder nicht. Erst das auffallende Verhalten des „Bals. antarthrit." gab Anlass zu weiterer Ausdehnung der Untersuchung und zu der Frage, wofür man den „Balsam" eigentlich zu halten habe.

Die Berliner klinische Wochenschrift pro 1878 bringt in No. 26 einen kurzen Aufsatz von Herrn Ober-Medicinalrath Dr. H. v. Hölder in Stuttgart mit der Ueberschrift „Balsamum antarthriticum Indicum", wonach ihm „Herr F. Huber, Director der Würtembergischen Handelsgesellschaft, vor etwa 4 Jahren unter dem Namen indischer Bal-

sam einen Pflanzensaft übergab mit der Bitte, Heilversuche damit anzustellen; der Saft, sagte Herr Huber, stamme aus den Tropen und werde von einem, wahrscheinlich zu der Familie der Leguminosen gehörigen Baum dadurch gewonnen, dass die Eingebornen Vertiefungen in die grösseren Stämme hauen, in welchen sich der Saft, so wie er Herrn v. Hölder übergeben wurde, ansammele“. Letzterer giebt davon folgende Beschreibung: „Der Saft ist von Syrupsconsistenz, hat einen eigenthümlich übelriechenden und beim Reiben stärker hervortretenden Geruch, eine hellbraun trübe Farbe; — er enthält viel Pflanzenschleim, welcher durch kurzes Aufkochen und Abfiltriren entfernt werden kann, ohne die Wirkung wesentlich zu beeinträchtigen oder den Geruch zu zerstören; — dadurch wird er natürlich klarer“. Eine Empfehlung der äusserlichen Anwendung des „Balsams“ gegen Rheumatismus und Arthritis schliesst den Artikel.

Die obengenannte Firma, Elnain u. Co., hat hierauf den Vertrieb des „Balsams“ in die Hand genommen, und bringt ihn nach vorgängiger Reinigung, wodurch er klar und durchsichtig wird, in kleinen Fläschchen von 34 und 21 g. Inhalt zum Preise von 1½ und 1 M. in den Handel. Sie selbst bezieht ihn durch Vermittelung der Würtembergischen Handelsgesellschaft in grossen, hölzernen, mit Weissblech ausgekleideten Fässern und Kisten.

Ein solches Originalfass von 3—4 Centnern Inhalt, bis dahin noch fest verschlossen, wurde vor meinen Augen geöffnet. Es enthielt ein zweites Fass von Weissblech, dessen durch Löthung bewirkter Verschluss sich völlig unverletzt zeigte. Mittelst des Meissels wurde eine grosse Oeffnung in dem Blech hergestellt, so dass der Inhalt deutlich zu Tage trat, und mit der Hand und einem Stabe bequem bis zum Boden hin sondirt werden konnte. Es zeigte sich dabei keine merkliche Verschiedenheit zwischen den von der Oberfläche oder vom Boden entnommenen Proben, namentlich kein erheblicher dichterer Bodensatz; der Inhalt schien also trotz Monate langen ruhigen Stehens in Sommertemperatur durchweg ziemlich gleichartig zu sein; nur einige Strohhalme kamen

beim Ausschöpfen zum Vorschein, und zeigten sich in grösserer Anzahl bei der späteren Entleerung des Fasses. Zum Zweck der Untersuchung wurde nun sofort ein Muster von etwa $^3/_4$ Liter mitten aus dem Fass entnommen, versiegelt und nach meiner Wohnung geschickt. Der „Balsam“, wie ihn solche Originalcollis enthalten, wird als „natürlicher oder roher Balsam“ bezeichnet, aber nicht als solcher in den Detailhandel gebracht, sondern, wie schon gesagt, zuvor einem einfachen Klärungs- oder Reinigungsverfahren unterworfen.

Der „rohe Balsam“ bildet eine trübe, bräunliche Flüssigkeit mit einem Stich ins Grünliche (eine Probe aus einem andern, schon früher geöffneten Fass erschien etwas heller), und ist mit unzähligen Tröpfchen durchsetzt, welche auf den ersten Blick als Oeltröpfchen erscheinen, in Wirklichkeit aber, wie sich bald ergiebt, von wässriger Beschaffenheit sind. In dünner Schicht mit der Loupe, ja schon mit unbewaffnetem Auge betrachtet, sieht er ähnlich aus wie Milch unter dem Mikroskop. Auf Papier erzeugt er bleibende Fettflecke. Seine Consistenz gleicht etwa der des Ricinusöls; sein specifisches Gewicht beträgt 1,010. Der Geruch erinnert sehr an den des ordinairen, durch Rosmarinöl denaturalisirten Olivenöles, lässt aber nichts eigentlich Aromatisches erkennen. Der Geschmack ist erst mild ölig, dann unangenehm und kratzend wie ranziges Oel, kaum harzig.

Beim Erwärmen klärt sich allmählich der „Balsam“ unter Entweichen von Feuchtigkeit und Absonderung eines sehr geringen dunkleren Absatzes, von welchem getrennt er die völlig klare und durchsichtige Handelswaare bildet. Bis zum vollkommenen Klarwerden verloren 20 g. 1,15 g. oder 5,75 % an Gewicht, und zeigte darauf der erkaltete, dickflüssige Rückstand ein specifisches Gewicht von 1,016; der dabei gebildete Absatz betrug nach Schätzung höchstens 1 bis 2 Centig., er erwies sich unter dem Mikroskop deutlich als Trümmer von Pflanzenzellen. Der beim Erwärmen sich verbreitende Geruch ist unangenehm, ranzig und erinnert

28*

nicht an irgend ein aromatisches ätherisches Oel. Nach mehrstündigem vorsichtigem Erhitzen einer zuvor geklärten Probe in dünner Schicht erscheint der erkaltete Rückstand zwar verdickt, aber noch immer flüssig und nicht harzig, obgleich sich in der Wärme ein dem schmelzenden Colophonium ähnlicher Geruch deutlich bemerkbar macht. Bei stärkerer Hitze entwickeln sich reichliche Dämpfe, die nicht nach Akroleïn riechen, und sich erst bei beginnender Bräunung des Rückstandes an der Flamme entzünden lassen; endlich bleibt ein kohliger Rest, der beim Glühen sehr leicht verbrennt und eine geringe Menge röthlicher Asche lässt, welche mit Salzsäure aufgenommen Blutlaugensalz bläut, also Eisenoxyd enthält. An und für sich ist der „Balsam“, auch im erhitzten Zustande, nicht entzündlich, er brennt aber am Docht mit heller, russender Flamme. Durch das Erhitzen nimmt er weder im heissen noch im wiedererkalteten Zustande eine vorübergehend oder dauernd gallertartige Beschaffenheit an.

Wasser wird bei kräftigem Schütteln mit dem „Balsam“ fast milchig getrübt, und der letztere steigt bei nachherigem ruhigem Stehen alsbald an die Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit; im Verlauf von einigen Stunden aber senkt er sich wieder zu Boden in dem Maasse, als die beim Schütteln aufgenommenen Luftbläschen entweichen. Die wässrige Flüssigkeit wird während dessen auch wieder durchsichtiger und lässt sich durch ein zuvor befeuchtetes Filter leicht und klar abfiltriren, ohne eine irgend schleimige Beschaffenheit zu zeigen, welche doch nach der obigen Beschreibung des Herrn v. Hölder erwartet werden müsste. Das Filtrat ist wasserhell, reagirt stark sauer und verhält sich indifferent gegen Baryt- und Silbersalze, gegen Eisenchlorid und gegen Chlorcalcium mit und ohne Zusatz von Ammoniak; Saponin und Glycerin waren nicht darin wahrzunehmen; beim Verdampfen verschwand die saure Reaction; der sehr geringe trockne Rückstand, von 20 g. „rohem Balsam“ nicht mehr als 12 Millig. betragend, verkohlte bei stärkerem Erhitzen und hinterliess beim Glühen nur eine Spur von Asche.

Alkohol verhält sich in Betracht der vorwiegend öligen Natur des „Balsams" als auffällig kräftiges Lösungsmittel dagegen. Die durch vorherige Erhitzung klar gemachte und von wässrigen Bestandtheilen befreite Substanz löst sich bei Zimmertemperatur mit Leichtigkeit in gleich viel absolutem Alkohol (Handelswaare von 0,803 = 98½ Grad); erheblich schwächer wirkt Alkohol von 0,832 (90grädiger), doch wird durch Erwärmung seine lösende Kraft bedeutend erhöht; zur Herstellung einer auch beim Erkalten klar bleibenden Lösung wurden jedoch gegen 85 Thle. davon gebraucht, — eine so grosse Menge wesentlich desshalb, weil zwar allem Anschein nach ein Theil des „Balsams" sich bedeutend leichter löst, ein anderer Theil hingegen verhältnissmässig schwerlöslich ist. Bei Digestion von 1 Thl. klarem „Balsam" mit 200 Thln. Alkohol von 0,892 (69grädiger) in der Siedehitze unter häufigem kräftigem Umschütteln blieb eine sehr erhebliche Menge ungelöst und schied sich in zahlreichen öligen Tröpfchen am Boden ab; aber auch die in der Siedehitze klare Lösung trübte sich schnell während der Abkühlung und war bereits zwischen 40—50° C. undurchsichtig, blieb auch so während tagelangen ruhigen Stehens.

Auf dieses Verhalten wurde, auch in Betracht der bereits erprobten Behandlung mit anderen Lösungsmitteln und Reagentien, ein Verfahren gegründet, um womöglich das muthmasslich vorhandene, einem natürlichen Balsam zukommende, im Allgemeinen in Spiritus leicht lösliche Harz von der schwerer löslichen Fettsubstanz zu trennen. Zu dem Ende wurde der klare „Balsam" bei Zimmertemperatur etwa 10 Minuten lang mit der 4—5fachen Menge Alkohol von 0,892 kräftig geschüttelt, decanthirt, die noch immer etwas trübe Flüssigkeit von dem ungelösten öligen Rückstand abgegossen, und dieser noch 5mal in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltenen 6 Auszüge wurden gemischt, zur Klärung 20 Stunden beiseit gestellt, dann filtrirt und das Filter mit dem weiteren 7. und 8. Auszuge nachgewaschen. Die völlig klare und farblose Flüssigkeit wurde darauf in einer tarirten Schaale dem Dampfbade ausgesetzt, bis der blassgelbliche

Rückstand klar erschien und ein constantes Gewicht zeigte; er war nach dem Erkalten klebrig, fadenziehend, von Consistenz des Lärchenterpenthins. Während des Abdampfens hatten sich erst einzelne, dann zahlreiche Oeltröpfchen abgeschieden, die sich allmählich zu sehr grossen Tropfen vereinigten; dieser Umstand, die Consistenz und ein besonders angestellter Versuch berechtigten zu der Annahme, dass der Rückstand ein Gemenge von Harz und Fettsubstanz sei, welches sich durch Behandlung mit schwachem Spiritus noch weiter zerlegen lasse. Es wurde also der gesammte Rückstand mit Spiritus von 0,938 (48grädigem) in derselben Weise wie oben behandelt, und die klaren, farblosen Filtrate wiederum im Dampfbade auf constantes Gewicht gebracht. Der diesmal erhaltene Rückstand war in der That fest, hart, in der Kälte spröde, an der warmen Hand klebend, in höherer Temperatur leicht schmelzend und entzündlich, in Alkohol von 0,832 leicht löslich, zeigte also das Verhalten eines ächten Harzes und war beiläufig durchsichtig und von hellgrüner Farbe. Sein absolutes Gewicht ist verhältnissmässig gering, wie die folgenden quantitativen Resultate zeigen:

Von dem zuvor geklärten „Balsam“ wurden 6,72 g. 6mal mit zusammen 138,5 g., und dann noch 2mal mit etwa 45 g. Alkohol von 0,892 extrahirt (der 9. Auszug gab bei der Verdampfung für sich nur noch 1 Centig. Rückstand von öliger, nicht harziger Beschaffenheit); diese Auszüge hinterliessen bei der Verdampfung 1,41 g. oder 20,98 % Rückstand. Dieser wurde wiederum zu vielen wiederholten Malen mit zusammen etwa 85 g. Spiritus von 0,938 behandelt, die vereinigten filtrirten Lösungen hinterliessen aber beim Verdampfen nur noch 11 Centig. oder 1,64 % der ursprünglich angewandten Substanz. Zugegeben auch, dass durch die vielfach wiederholte Extraction der Harzgehalt des „Balsams“ noch immer nicht vollständig in Lösung gebracht wurde, so wird man nach Vorstehendem doch diesen Gehalt auf nicht höher als etwa 2 % schätzen können, zumal der erste Verdampfungsrückstand nach der Extraction mit dem schwachen

Spiritus aus dem zähen, terpenthinartigen wieder in den öligflüssigen Zustand übergegangen war.

Von sonstigen Lösungsmitteln wurden Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Benzin, Olivenöl und Terpenthinöl angewendet, und zeigte sich der zuvor durch Erwärmen geklärte „Balsam“ in ihnen allen leicht und klar löslich; also eignete sich auch keines von ihnen zu einem Trennungsverfahren.

Bei der Elaidinprobe trübte sich der klare „Balsam“, war aber noch nach mehreren Tagen flüssig wie zuvor, bis auf einen kleinen Antheil, der schon nach kurzer Einwirkung der salpetrigen Säure sich mit dottergelber Farbe an der Oberfläche abschied und etwa 1 % betragen mochte.

Die Destillation, wozu 200 g. des „rohen Balsams“ nebst 400 g. Wasser verwendet wurden, und die in einer geräumigen Retorte, von 2 Liter Inhalt, im Sandbade vorgenommen ward, erfolgte unter heftigem Stossen, weil sich der „Balsam“ unter das Wasser senkte, ohne sich damit zu mischen. Das dabei gewonnene wasserhelle Destillat betrug 70 g., roch und reagirte deutlich sauer, charakterisirte sich aber ganz besonders durch den Geruch der aus Fuselöl dargestellten Baldriansäure. Nach erfolgter Neutralisation mit kohlensaurem Natron liess sich, auch in der Wärme, kein Geruch wahrnehmen, der auf Gegenwart eines ätherischen Oeles hätte schliessen lassen. Von dem durch Eindampfen gewonnenen Salzrückstand wurde ein kleiner Theil mittelst Eisenchlorid auf Essigsäure geprüft, deren Nachweisung aber, vielleicht der sehr geringen Menge wegen, nicht mit Sicherheit gelang. Der grössere Theil des Salzrückstandes wurde in Wasser gelöst, und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einem kleinen Kölbchen der Destillation unterworfen; in dem gläsernen Kühlrohr zeigten sich bald wässrige und ölige Tröpfchen, und wurde die Destillation unterbrochen, sobald die letzteren sich nicht mehr erneuerten; das farblose Destillat betrug bis zu diesem Zeitpunkt etwa 2 g., und zeigte an seiner Oberfläche eine Anzahl kleiner, öliger Tröpfchen von Baldriansäure, als solche am Geruch unzweifel-

haft erkennbar. Die Anwesenheit von Baldriansäure wurde auch dadurch bestätigt, dass eine Probe des „rohen Balsams“ beim Schütteln mit Spiritus und Schwefelsäure nach einiger Zeit, sogar schon ohne Erwärmung, einen sehr deutlichen angenehmen Obstgeruch (auf baldriansaures Aethyloxyd hinweisend) annahm; denselben Geruch zeigte ein im Wasserbade gewonnenes Destillat aus 75 g. „rohem Balsam“, 75 g. Spiritus von 0,832 und 10 g. rectificirter Schwefelsäure. — Die aus dem Rückstand der Destillation des „Balsams“ mit Wasser durch Abfiltriren gewonnene wässrige Flüssigkeit war klar, farblos, durchaus nicht schleimig, von sehr unangenehm-ranzigem Geruch, zeigte das spec. Gew. 1,000, und hinterliess beim Verdampfen nur eine Spur von Rückstand; das Wasser hatte also auch bei fortgesetztem Kochen so gut wie nichts aus dem „Balsam“ aufgenommen.

Basische Körper verbinden sich sehr leicht mit dem „Balsam“. Ammoniak von 0,960 giebt damit im Verhältniss von 1 : 4 ein ausserordentlich dickes, fast ganz weisses Liniment, welches mehr als sein gleiches Gewicht an Wasserzusatz bedarf, um die gewöhnliche Linimentsconsistenz zu erlangen. Aehnlich verhält sich kohlensaures Natron: 2 g. des krystallisirten Salzes in 20 g. Wasser gelöst gaben, mit 10 g. „rohem Balsam“ kalt zusammengeschüttelt, eine gallertartige weisse Masse, die noch fernere 10 g. Wasser aufnahm, ohne auch nur halbflüssig zu werden; weiterer Wasserzusatz bewirkte alsdann eine sehr voluminöse Abscheidung der gebildeten seifenartigen Verbindung. Als 50 g. Bleioxyd mit 90 g. „rohem Balsam“ zusammengerieben und unter Zusatz von ein wenig Wasser bei fortdauerndem Umrühren erwärmt wurden, begann schon nach wenig Minuten eine auffallende Verdickung und war in etwa 10 Minuten, als die Temperatur kaum 50—60° C. erreicht hatte, so weit vorgeschritten, dass man ein vollständig fertiges, übrigens noch rothes Pflaster vor sich zu haben glaubte. Ein eigentliches Kochen war dazu gar nicht erforderlich, liess sich auch nicht herbeiführen, weil die pflasterartige Masse weder im Wasserbade noch ohne Gefahr des Anbrennens über

freiem Feuer vollständig zum Schmelzen kam, auch nicht nach successiv gesteigertem Wasserzusatz. Ihre Consistenz war in der Hitze bis zu etwa 50° herab plastisch, darunter bröcklich, mager, nicht schmierig. Sie wurde noch heiss mit kochendem destillirtem Wasser übergossen, und damit kochendheiss unter fortwährendem Durcharbeiten mittelst des Spatels längere Zeit in Berührung gelassen; endlich wurde die Flüssigkeit abgegossen, und die Operation mit neuem kochendem Wasser wiederholt. In die gesammelten wässrigen Flüssigkeiten, die keinerlei suspendirte Stoffe, ungebundenes Oel oder dgl. zeigten, wurde zur Entfernung des aufgenommenen Bleioxyds Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss eingeleitet, nach einiger Zeit vom Schwefelblei abfiltrirt, und das absolute wie auch specifische Gewicht des Filtrates bestimmt. Ersteres betrug 120 g., letzteres bei 16° C. an einem auf 15° C. normirten genauen Aräometer 1,000, also nur ein Minimum mehr als das des reinen Wassers. Nach Austreibung des noch vorhandenen Gasrestes wurde abermals filtrirt, und die etwas sauer riechende und reagirende Flüssigkeit in einem tarirten Schälchen bis zu constantem Gewicht verdampft. Der Rückstand war trocken, gelblich, betrug 15 Millig., roch und reagirte nicht mehr sauer, schmeckte nicht im mindesten süss, sondern schwach salzig, und verkohlte beim Erhitzen auf Platinblech; die Kohle erwies sich als ziemlich schwer verbrennlich, und lieferte verhältnissmässig wenig Asche von weisslicher Farbe. Die Abwesenheit von freiem und gebundenem Glycerin dürfte hierdurch genügend erwiesen sein; sie entspricht auch der früher schon erwähnten Wahrnehmung, dass beim Erhitzen des „Balsams" kein Akroleïn auftritt.

Ich habe ursprünglich das eben geschilderte Verhalten des „Balsams" gegen die genannten Basen und ganz besonders gegen das Bleioxyd für ausreichend gehalten, um denselben seinem Hauptbestandtheil nach als eine Fettsäure oder ein Gemenge von Fettsäuren, die im Hinblick auf die vorhandene Baldriansäure vielleicht auch mehr oder minder thierischen Ursprungs sein könnten, betrachten zu dürfen, um so mehr, als Gegenproben mit der Oelsäure des Handels sehr

ähnliche Resultate gaben. Aber es erklärte sich daraus nicht das auffällig hohe specifische Gewicht des Balsams und seine gringe Löslichkeit in wasserhaltigem Weingeist. Auch ergab die von einem gelehrten Freunde fast gleichzeitig mit einem anderen Muster angestellte Untersuchung das reichliche Vorhandensein eines, durch ätzende Alkalien nicht verseifbaren Stoffes. Es wurde desshalb versucht, diesen letzteren von dem leicht verseifbaren Bestandtheile abzuscheiden, und zwar in folgender Weise:

20 g. „roher Balsam“ wurden mit 5 g. zerfallenem kohlensaurem Natron (Natr. carbon. sicc. Ph. Germ.) zusammengerieben und etwa $1^1/_2$ Stunden lang unter häufigem Umrühren im Wasserbade erhitzt, bis sich keine Entwickelung von Gasbläschen mehr wahrnehmen liess. Darauf wurde das erkaltete Gemenge mit Spiritus von 0,927 (54 grädigem) 8 mal nach einander ausgeschüttelt, die gemischten Auszüge nach erfolgter Klärung filtrirt, und das Filter mit dem 9. und 10. Auszuge nachgewaschen. Das hierbei ungelöst Bleibende wurde zur Entfernung des Sodarestes mit Wasser erwärmt, die wässrige Lösung abfiltrirt, nachgewaschen, der ölige Rückstand mit Aether geschüttelt, um eine leichter filtrirbare Flüssigkeit zu erhalten, diese letztere filtrirt und verdunstet. Sie hinterliess 12,7 g. eines klaren, bräunlichgelben, geruchlosen Oeles von einer dem Ricinusöl nahe kommenden Consistenz, und einem etwas über 1,00 liegenden specifischen Gewicht. Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Schwefelkohlenstoff, Oelen mischt sich das Oel mit Leichtigkeit; es erfordert aber sein mehrfaches Volumen von absolutem Alkohol zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Wässriges Ammoniak giebt beim Schütteln damit ein gelbliches Liniment, an dessen Oberfläche sich schon vor Stundenfrist eine farblose, klare, wässrige Flüssigkeit abscheidet. Im Verhältniss von 9 : 5 mit Bleioxyd angerieben, verdickt es sich bis auf einen kleinen, am Boden sich absondernden Antheil nur wenig innerhalb einiger Stunden. — Dieselben Eigenschaften zeigt ein aus einem anderen Muster des „Balsams“ nach lange fortgesetztem Kochen mit weingeistiger Kalilauge abge-

schiedenes, unverseifbares Oel, nur dass es von rein goldgelber Farbe und ein wenig dünnflüssiger ist als jenes, auch mit Bleioxyd sich in noch geringerem Grade verdickt.

Dem unverseifbaren Bestandtheil des „Balsams“ ist also, allem Anschein nach, die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Bleioxyd mit so auffälliger Leichtigkeit zu einer pflasterartigen Masse zu verbinden, nicht zuzuschreiben. Diese Eigenschaft findet sich wohl überhaupt, abgesehen von den freien Fettsäuren, nur bei äusserst wenigen bisher bekannten Körpern von öliger Beschaffenheit. Sie ist jedoch eine Eigenthümlichkeit des sog. Harzöles oder Harzthranes, bei welchem sich obenein eine gleiche Indifferenz gegen ätzende Alkalien, und ein dem Wasser sehr nahe kommendes, um nur wenige Tausendstel niedrigeres oder auch höheres specifisches Gewicht, je nach einem nicht integrirenden, grösseren oder geringeren Rest an ätherischem Oel, zeigt. 9 Thle. Harzöl gaben beim Zusammenreiben mit 5 Thln. Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur schon binnen wenig Minuten eine homogene, röthliche Masse, deren Consistenz die eines etwas weichen Pflasters ist. Es verhält sich ausserdem in seinen sinnlichen Eigenschaften (der an Theer und Kienöl erinnernde Geruch der gewöhnlichen Handelswaare kann ganz beseitigt werden), sowie bei schwächerem und stärkerem Erhitzen, bei der Destillation und gegen die oben genannten Lösungsmittel dem unverseifbaren Bestandtheil des „Balsams“ so höchst ähnlich, dass die Versuchung, es diesem für identisch zu erklären, sehr gross wäre, wenn nicht beide in dem Verhalten gegen Bleioxyd offenbar stark differirten.

Es wurden nunmehr die oben erwähnten spirituösen Auszüge, die ein klares, weingelbes Filtrat geliefert hatten, eingedampft. Als die Hauptmenge des Spiritus verflüchtigt war, begann eine leichte, wolkige Trübung, die auf Zusatz von ein wenig Spiritus leicht wieder verschwand; es wurde nun Salzsäure bis zu deutlich saurer Reaction zugesetzt, und der kleine Spiritusrest durch Kochen verjagt, wonach unter Ausscheidung einer gelblichen, öligen Substanz die darunter befindliche wässrige Flüssigkeit vollkommen klar und farb-

los ward; sie wurde durch Abfiltriren beseitigt. Die in der Wärme ölige Substanz erstarrte beim Erkalten bald zu einer nicht mehr beweglichen aber plastischen, klebrigen, blassgelblichen, durchsichtigen Masse; diese wurde mit Wasser gut abgewaschen, in Aether gelöst, filtrirt und durch Verdunstung des Aethers in der früheren Beschaffenheit wiedergewonnen; ihre Menge, durch kleine Proben etwas vermindert, betrug gegen 5 g. Diese Substanz wird nun erst in grösserer Menge darzustellen und genauer zu untersuchen sein, bevor ein Urtheil darüber abzugeben ist, wofür man sie selbst und den „Balsam“, aus dem sie gewonnen ist, eigentlich zu halten habe.

Was hingegen die ursprüngliche Frage betrifft, ob der „Balsamum antarthriticum“ mit Gurjunbalsam identisch sei, so ergaben die mit Gurjunbalsam aus der Handlung der Herren Gehe & Co. in Dresden angestellten vergleichenden Proben, abgesehen von der dunkleren Farbe und der bei derselben Temperatur dickeren, halb flüssigen und halb körnig-krystallinischen Consistenz des Gurjunbalsams alsbald, dass dieser letztere, vermöge seines beträchtlichen Gehaltes an ätherischem Oel, einen stark aromatischen Geruch besitzt, dass er von etwas bittrem, harzig-aromatischem Geschmack ist, sich klebrig und harzig anfühlt, durch Erhitzen auf 110° und etwas darüber eine dauernd gallertartige Consistenz annimmt, selbst dann noch, wenn man ihn zuvor mit gleichviel Olivenöl gemischt hat, dass er ferner in Alkohol von 0,832 sich leicht und vollständig, in Petroleumäther dagegen sehr unvollständig und unter starker Trübung der Flüssigkeit löst, und dass er auch mit Aether öfter erst auf Zusatz von etwas Alkohol eine klare Lösung bildet; dass also der „Balsamum antarthriticum Indicum“ mit Gurjunbalsam nicht identisch ist, ja nicht einmal eine entfernte Aehnlichkeit damit besitzt, welche etwa zu der Meinung führen könnte, dass er Gurjunbalsam als absichtlichen Zusatz enthalte.

Nachschrift. Eine genauere Untersuchung des zu den obigen Proben benutzten, aus einer Maschinenöl-Fabrik unmittelbar bezogenen Harzöles hat, wie mehrere Reactionen

desselben schon im Voraus vermuthen liessen, ergeben, dass abgesehen von seinem hier ganz nebensächlichen Gehalt an flüchtigem Brenzöl das hier in Rede stehende Harzöl keine einfache Substanz, sondern ein Gemenge von annähernd 1 Thl. Harzsäure und 2 Thln. indifferentem Oel ist. Die Trennung beider erfolgte in ähnlicher, nur noch einfacherer Weise wie bei dem „Balsamum antarthriticum“ durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Wasser. Das von der wässrigen Seifenlösung abfiltrirte und durch Behandlung mit Aether gereinigte Oel ist nur wenig leichter als Wasser, und wird durch Zusammenreiben mit Bleioxyd auch nach Tagesfrist nicht oder nur ganz unerheblich verdickt, ganz wie das aus dem „Balsam“ dargestellte Oel. Die aus dem verseiften Antheil durch Chlorwasserstoff abgeschiedene, ausgewaschene und gleichfalls mit Hülfe von Aether gereinigte Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, plastisch, an der warmen Hand klebend, schwerer als Wasser, schmilzt in heissem Wasser und giebt, im geschmolzenen Zustand mit Bleioxyd zusammengebracht, damit in kürzester Frist ein feste, sehr zähe, pflasterartige Verbindung, ebenso wie die aus dem „Bals. antarthrit.“ abgeschiedene Säure.

Es dürfte nach diesem allen wohl als unzweifelhaft gelten, dass die in dem „Balsamum antarthriticum“ und die in dem käuflichen Harzöl enthaltene Substanz, welche in so auffälliger und rascher Weise durch Bleioxyd gebunden und sammt dem reichlich vorhandenen indifferenten Oel zu einer festen, pflasterartigen Masse verdickt wird, als eine Harzsäure oder ein Gemenge verschiedener Harzsäuren zu betrachten ist. Hoffentlich gelingt es der fortgesetzten Untersuchung, nunmehr bald die wirkliche Abstammung des „Balsamum antarthriticum“ aufzuklären. Inzwischen wird es nicht schwer sein, aus schwachriechendem Harzöl (Maschinenschmieröl) und aus übelriechenden Fettsäuren (wie man sie z. B. aus den zur Wollwäsche benutzten Seifenlaugen gewinnt) ein Gemenge darzustellen, dessen physikalische und chemische Eigenschaften denen des „Balsamum antarthriticum Indicum“ zum Verwechseln ähnlich sind.

B. Monatsbericht.

Salicylsäure.

Williams hat gefunden, dass die aus Gaultheriaöl argestellte Salicylsäure sich wesentlich von der künstlich dargestellten unterscheidet. Jene ist u. A. in Wasser viel weniger löslich als diese. In der That scheint die letztere ein Gemisch verschiedener Säuren zu sein. Neutralisirt man nemlich die künstliche Säure in heisser wässriger Lösung mit kohlensaurem Kalk, so krystallisirt zunächst beim Abkühlen reiner salicylsaurer Kalk, nach dem Concentriren scheiden sich weiter unreine Krystalle desselben Salzes aus und es bleibt eine braune Mutterlauge, die, mit Salzsäure versetzt, Krystalle abscheidet, welche von Salicylsäure differiren. Nach einer Reinigung zeigen sie sich viel löslicher als diese in kaltem und heissem Wasser, ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid nicht den für die Paraoxybenzoësäure charakteristischen gelben Niederschlag, wohl aber die für Salicylsäure eigenthümliche Färbung, was jedoch von unvollkommener Reinigung herrühren kann. W. nennt diese Säure vorläufig Cressyl-Salicylsäure. (*The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 406. p. 785.*) *Wp.*

Salicylsaures Natron

ist als Mittel gegen Rheumatismus in Pennsylvanien schnell in Aufnahme gekommen. Zu seiner Darstellung sättigte Kennedy zuerst die Säure mit doppelt kohlensaurem Natron bei jeder neuen Ordination. Dies war aber zeitraubend und unbequem, deshalb wurde folgende Methode angewandt: 20procentige Lösung von reinem, weissen Aetznatron in beliebiger Menge wird mit reiner Salicylsäure gesättigt, bis sich nichts mehr löst, dann wird filtrirt und auf dem Wasserbade unter Rühren zu einem weissen, feinen Pulver eingedampft.

Dieses salicylsaure Natron ist leicht löslich in Glycerin zu strohgelber Lösung, löslich in Wasser zu 50 Procent. Die wässrige Lösung ist gelblich, schmeckt anfangs süsslich, bald aber scharf und unangenehm. Es ist unlöslich in fetten Oelen, in Terpenthinöl, Benzin, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Aether und 95 procentigem Alkohol, leichter löslich in der Hitze. Dosen von etwa 1,827 g. täglich hatten merkliche Wirkung in Rheumatismusfällen, in welchen andere Mittel nichts halfen. (*American Journ. of Pharmacy. Vol. XLIV. 4. Ser. Vol. VII. p. 592.*) *R.*

Unschädlichkeit des Genusses von Salicylsäure.

Die Frage: Ist anhaltender Genuss von kleinen Mengen Salicylsäure der Gesundheit nachtheilig? wird von Kolbe, gegenüber entgegenstehenden Meinungen einiger Kliniker, unbedingt verneint.

Kolbe trinkt seit circa 1 Jahre täglich Salicylsäure in wässriger Lösung, etwa 1 g. pro die. Ausserdem ist alles Bier und fast aller Wein, den er seit zwei Jahren trinkt, salicylirt. Kolbe fühlt sich dabei wohler und kräftiger denn je und ist von dem Leiden, welches ihn zum Gebrauch der Salicyl-Wasserkur veranlasste, — beim kleinsten Diätfehler Magenbeschwerden und in Folge davon Blasen im Munde und auf der Zunge — vollkommen befreit. Seit der Zeit, dass Kolbe diese Salicylwasserkur gebraucht, ist jenes Uebel nicht ein Mal, selbst nicht nach starken Diätfehlern, wiedergekehrt. (Die Wunderwirkungen der Salicylsäure scheinen sich noch immer zu häufen, bis —? Anm. des Ref.) (*Journ. f. pract. Chem. 17, 347.*) *C. J.*

Umwandlung der Salicylsäure durch den thierischen Organismus.

Dr. Byasson schliesst eine Abhandlung über das Schicksal der Salicylsäure mit folgenden Sätzen:

Die als Natronsalz eingeführte Salicylsäure erscheint beim Menschen schon nach 25 Minuten im Urin und eine Dosis von 3 g. scheidet sich in 36 bis 40 Stunden wieder vollständig aus.

Bei der Wanderung durch den Stoffwechsel scheidet sich ein Theil der Salicylsäure als solche wieder aus, ein anderer Theil wird in optisch actives Salicin, in Salicylursäure und wahrscheinlich auch in Oxalsäure umgebildet.

Der anfangs nach der Einführung von 2 oder 3 g. Natronsalicylat gelassene Urin dreht die Polarisationsebene nach links, eine Wirkung des gebildeten Salicins.

Natriumsalicylat vermehrt im Urin das Verhältniss der stickstoffhaltigen Substanzen und der Harnsäure.

Salicin, dem menschlichen Organismus einverleibt, scheidet sich in wenigen Stunden wieder als solches mit seinen optischen Eigenschaften versehen aus. (*Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tom. XXVII. pag. 45 u. 46.*)

Dr. *E. H.*

Salicylsaures Zinkoxyd.

Vigier hat auf Veranlassung Poignet's das Zinksalz der Salicylsäure dargestellt und dessen Verhalten näher geprüft.

Es wird erhalten, indem man in mit Wasser angerührte Salicylsäure unter Erwärmen so lange in Wasser zertheiltes Zinkoxyd einträgt, bis dieses nicht mehr gelöst wird. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, seidenglänzende Krystallnadeln von Zinksalicylat ab, deren Zusammensetzung die Formel $(C^7H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$ entspricht.

Das Zinksalicylat ist bei 20^0 zu 5 % in Wasser löslich, auch leichtlöslich in Alkohol und Aether.

Die concentrirte wässrige Lösung lässt in der Wärme ein weisses Pulver von basischem Zinksalicylat fallen, das doppelt so viel Zink enthält wie das oben beschriebene normale Salz.

Es wird in Frankreich als antiseptisches Adstringens als 0,5 bis 1 % Lösung in Form von Injectionen bei Gonorrhoë angewendet. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. IV. Serie. Tome XXVII. pag. 41—44.*) Dr. *E. H.*

Cerium oxalicum,

ein seit neuerer Zeit angeblich mit Erfolg gegen verschiedene Formen von Dyspepsie angewandtes Medicament wird nach Meyer auf folgende Weise dargestellt. Gepulverter Cerit

wird mit Schwefelsäure, die das Metalloxyd auflöst, behandelt; diese Lösung wird nach der Verdünnung mit Wasser durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, die ausgeschiedenen Schwefelmetalle gesammelt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Oxalsäure niedergeschlagen.

Das hierbei erhaltene Gemenge von Oxalaten wird mit kohlensaurer Magnesia geglüht, in Salpetersäure gelöst und viel verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben. Diese Flüssigkeit lässt beim Kochen basisches Ceriumsulfat fallen, welches in concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von unterschwefligsaurem Natron, das das Ceroxyd zu Ceroxydul reducirt, mittelst Oxalsäure gefällt wird.

Das oxalsaure Ceroxydul ist ein weisses, pulverförmiges, in Wasser unlösliches Salz.

Die tägliche Dosis für einen Erwachsenen ist 5 bis 30 Centig., für ein Kind 1 bis 3 Centig. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Bd. 33. pag. 380 u. 381.*) Dr. *E. H.*

Coffeïnum hydrobromicum.

Prof. Gubler berichtet über seine mit der hypodermatischen Application dieses Körpers erzielten Resultate sehr Günstiges. In Fällen, wo sich Digitalis als Diureticum machtlos erwiesen hatte, erzielte der Verfasser durch subcutane Injection von 0,5 g. Coffeïn. hydrobromic. eine glänzende Diurese, die von keinerlei erheblicher Nebenwirkung des Arzneimittels begleitet war. (*New Remedies. Vol. VII. No. 1. pag. 10.*) Dr. *E. H.*

Eine Vergiftung mit chlorsaurem Kali

kam in der Familie eines Dr. Kauffmann vor. Es ist wohl erst der zweite derartige Fall; der erste war der des Dr. Fountain, der 29,232 g. auf einmal einnahm und ein Opfer seiner Unvorsichtigkeit wurde. Gewöhnlich betrachten Aerzte und Apotheker das chlorsaure Kali als verhältnissmässig unschädlich, so dass dieser Fall um so mehr Aufmerksamkeit verdient. Er ist von Kennedy beobachtet worden.

Dr. Kauffmann hatte in einer Zinnbüchse eine Quantität des Salzes im Hause und gab als ein Prophylacticum gegen die damals stark herrschende Diphtheritis seinen drei Kindern täglich mehrmals etwas davon ein. Dienstag den

6. November 1877 waren die Kinder allein im Zimmer und begannen „Doctor“ zu spielen, und nahmen ungefähr jedes 14 bis 15 g. chlorsaures Kali ein. Das Kleinste, ein 2½ Jahre altes Mädchen, bekam Erbrechen, das sieben Stunden mehr oder weniger stark bis zum Tode andauerte. Das Kind starb an Magenentzündung trotz aller nur möglichen ärztlichen Hilfe.

Dieses chlorsaure Kali war in krystallinischem Zustande, hatte demnach stärker auf die Magenschleimhaut gewirkt, da es nur schwer löslich ist und zur Lösung 16 Thle. Wasser bei 15,56° C. erfordert.

Neben dem fortwährenden Erbrechen war die grosse Schlafsucht des Kindes ein beachtenswerthes Symptom. Vom Beginn der Erkrankung bis zum Tode war Lethargie vorhanden. Schmerzen schienen nicht vorhanden zu sein, wenn der Stupor nicht die Kundgebungen verhinderte.

Zugleich theilt ein anderer Arzt einen Fall mit: Ein junger Mann von 18 Jahren litt an Heiserkeit und erhielt chlorsaures Kali in Dosen von 30,45 Centig. Von der ersten Dosis bis zum Ende der Kur litt der Patient an Gastritis und hatte nach jedem Einnehmen Erbrechen. Diese Erscheinungen verschwanden, sobald die Arznei ausgesetzt wurde, so dass nur das chlorsaure Kali die Ursache der Magenentzündung sein konnte. (*American Journal of Pharmacy. Vol. L. 4. Ser. Vol. VIII. 1878. pag. 112—14.*) *R.*

Zwei Fälle von Vergiftung mit chlorsaurem Kali

theilt Mattison mit. In dem einen waren täglich in Lösung 18,270 g. gegeben; am vierten Tage traten Vergiftungserscheinungen auf, fortwährendes Erbrechen, dem der Tod folgte. Im andern Falle waren 29,232 g. auf einmal eingenommen worden, um die Unschädlichkeit des chlorsauren Kalis zu beweisen; am siebenten Tage erfolgte der Tod.

Kennedy erwähnt einen Fall, in welchem ein Kind 14,616 g. chlorsaures Kali in Krystallen verschluckte und trotz aller angewandten Gegenmittel eines schmerzhaften Todes starb. Einen ähnlichen Fall theilt auch Mc. Futyre mit. (*American Journal of Pharmacy. Vol. L. 4. Ser. Vol. VIII. 1878. pag. 39 und 89.*) *R.*

Arsen im vulkanisirten Caoutschouc.

Filhol hat in einer Reihe von Fällen, in denen es sich um den Nachweis eines etwaigen Arsengehaltes in verschiedenen Körpern handelte, nach der von Schneider angegebenen Arsennachweisungsmethode gearbeitet und bei dieser Gelegenheit auch bei einem blinden Versuche das Metalloïd gefunden.

Nach der Schneider'schen Methode wird die auf Arsen zu untersuchende Substanz mit Kochsalz und concentrirter Schwefelsäure destillirt und das entweichende Gas in Wasser geleitet. Bei Anwesenheit von Arsen und freier Salzsäure entsteht Chlorarsen, das sehr flüchtig ist und sich mit dem vorgelegten Wasser in arsenige und Chlorwasserstoffsäure umsetzt. Filhol fand nun bei einem Versuche, zu dem er nur chemisch reines Kochsalz und chemisch reine Schwefelsäure verwandte, trotzdem geringe Spuren von Arsen, deren Vorhandensein er auf die zu seinem Apparate dienenden neuen Gummistöpsel zurückführte. Controlversuche mit weiteren neuen Caoutchoucstöpseln oder Gummischläuchen haben die Bestätigung geliefert, dass in diesen Gegenständen geringe Mengen von Arsen enthalten sind, die bei der forensischen Analyse leicht zu Irrthümern führen können. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Bd. 33. pag. 372 und 373.*)

Dr. *E. H.*

Umwandlung des Calomels in Sublimat.

Ueber die Verhältnisse, unter denen sich der Calomel in Quecksilberbichlorid und metallisches Quecksilber spaltet, existiren die verschiedenartigsten Angaben. Unter anderm wird auch behauptet, dass der Zucker die Fähigkeit besitze, diesen Spaltungsprocess zu begünstigen.

Zur Klärung dieser Frage hat Jolly die physikalischen und chemischen Einflüsse, durch die eine Sublimatbildung in dem Calomel veranlasst wird, genauer studirt und unter Anderem gefunden, dass in Gemengen von Calomel mit reinem Zucker auch nach längerer Zeit kein Sublimat nachgewiesen werden kann, dass dies aber in Gemengen von Calomel mit sogenanntem rohem Zucker der Fall ist. Die Ursache dieser Wirkung ist in dem stets in dem Rohzucker vorhandenen Kalkgehalte zu suchen und die Angabe, dass Zucker die Fähigkeit besitze, die Spaltung des Calomels zu veranlassen,

dahin zu rectificiren, dass dies nur von unreinem Zucker gilt, während reiner Colonialzucker, der keinen Kalk enthält, ohne Einfluss ist. (*Journal de Pharmac. d'Anvers. Bd. 33. p. 382 bis 385.*) Dr. *E. H.*

Gallium.

Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch machen in ausführlicher Weise das Verfahren bekannt, vermittelst dessen es ihnen gelungen ist, eine ansehnliche Menge dieses neuen Elementes aus den Mineralien, in denen es enthalten ist, zu extrahiren.

Es würde zu weit führen, das sehr umständliche Verfahren hier zu reproduciren, von Interesse ist vielleicht nur die Mittheilung, dass das Gewicht des von ihnen dargestellten Metalls 62 g. beträgt.

Wenn man erstens die unvermeidlichen Verluste und ferner den Umstand berücksichtigt, dass das galliumreichste Mineral, die Bensberger Blende, nur 16 Millig. im Kilog. enthält, so bekommt man von der Bedeutung der Zahl 62 g. erst eine richtige Anschauung.

Die Verfasser haben das Metall in Krystallen und in Blechform der Akademie vorgelegt. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Ser. Tom. XXVII. pag. 253—256.*)

Dr. *E. H.*

Gallium.

Lecoq de Boisbaudran hat durch die Analyse des Galliumalauns und des Galliumnitrates das Aequivalentgewicht dieses neu entdeckten Elementes vorläufig zu 69,698 bestimmt.

Das Galliumoxyd ist ein Sesquioxyd von der Formel $Ga^2 O^3$, es kann an Stelle der Thonerde zur Bildung von Alaunen eintreten. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XXIX. No. 9. pag. 385—387.*) Dr. *E. H.*

Beryllium.

L. F. Nilson und Otto Pettersson haben zur Entscheidung der Frage, ob das Berylliumoxyd $Be^2 O^3$ oder $Be O$ ist, die Bestimmung der specifischen Wärme des Be-

rylliums unternommen. Aus ihren Untersuchungen ergiebt sich, dass die alte Berzelius'sche Ansicht, dass dem Berylliumoxyd die Formel Be^2O^3 zukommt und nicht, wie man zur Zeit meist annahm, BeO, dass also das Beryllium der Aluminium- und nicht der Magnesiumgruppe angehört, die richtige ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. XI, 381.*) *C. J.*

Ueber russisches und amerikanisches Kerosin und über die Beleuchtung mit schweren Mineralölen.

Die Umgegend der Stadt Baku bildet nach Lissenko den Mittelpunkt der Petroleum-Industrie des Kaukasus. Die regelmässige Ausbeute datirt vom Jahre 1872 und liefert jährlich 65000 t Kerosin. Das Rohpetroleum hat ein ziemlich hohes specifisches Gewicht, nämlich 0,860—0,875, damit steht im engen Zusammenhange, dass es nur 33—35 % Leuchtöle liefert. Auch diese Leuchtöle haben ein bedeutendes specifisches Gewicht, b. 14⁰ 0,820, dabei ist die Temperatur des Dampfpunktes 27⁰; versucht man ein leichteres Leuchtöl herzustellen, so entwickelt ein solches schon bei 23—24⁰ Dämpfe. Das schwerere Oel aber brennt trotz der sorgfältigen Reinigung und trotz der wasserhellen Farbe, nicht mit weisser, sondern mit rother russender Flamme. Verfasser untersuchte eine Anzahl Leuchtöle amerikanischen und russischen Ursprungs und kam zu den unerwarteten Resultaten, dass, obgleich letztere schwerer als erstere sind, dieselben dennoch eine gleiche Menge niedrig siedender Kohlenwasserstoffe enthalten. Verfasser folgert, dass, da kaukasisches Kerosin, bei denselben Temperaturgrenzen wie amerikanisches destillirt, dichter sein wird, man sich bemühen müsse nicht die Beschaffenheit des Kerosins zu ändern, sondern die zum Brennen dieses Oeles verwendeten Lampen zu verbessern. Bei deshalb angestellten Untersuchungen ergab sich, dass mit der Abnahme des Abstandes zwischen dem Einkniffe des Cylinders und dem Rande des Brenners bis auf 2 bis 4 mm gegen den gewöhnlichen Unterschied (18 mm) es möglich ist, sogar die schwersten Petrolöle mit weisser und nicht russender Flamme zu brennen. Auch die Länge des Cylinders ist von Einfluss, jedoch nicht von so bedeutendem. (*Dingl. Journ. B. 227. H. 1 und 2.*) Dr. *E. G.*

Chinesisches Wachs.

Ueber dieses thierische Wachs entnimmt Hanausek einem Werkchen von T. F. Cooper (Reise zur Auffindung eines Ueberlandweges von China nach Indien) folgende Mittheilung:

Die Bewohner der Ebenen von Sze-tschuen (westliches China) benutzen dieses Terrain besonders für die Wachscultur und es heisst daher dieser District auch das „Land des weissen Wachses.“ Aus den Gegenden von Ho-tschin oder Ho-king, und Whei-li-tzen in Yünnan werden die Eier des Insectes von Kaufleuten exportirt. Die Anzucht der „Weiss-Wachseier“ oder „Pa-la-taus“ bildet in den letztgenannten Ländern eine eigene Industrie. Die erbsengrossen Eierhäufchen werden in Blättern der „Pa-la-schu“ oder „Weiss-Wachsbaumes“, welcher wahrscheinlich: Fraxinus chinensis Roxby ist, eingehüllt und vorsichtig in Körben transportirt. Die Eier langen Mitte März in Sze-tschuen an, wo die Eierhäufchen sofort mittelst Schnuren an die jungen Sprösslinge und Triebe des Baumstumpfen gehangen werden. Gegen Ende März kommen die Larven zum Vorschein, welche die Gestalt und Grösse einer flügellosen Hausfliege zeigen. Der ganze Körper ist mit einer feinen weissen Behaarung bedeckt und mit einem zarten federähnlichen Schweife versehen, der sich über den Rücken zurückkrümmt. Die Thiere treten in zahlloser Menge auf, so dass die Bäume weiss erscheinen.

Im Juli beginnt die Verpuppung, wo sich die Larven mit einer Wachssecretion umgeben, die wie nach früher gemachten Mittheilungen gesammelt werden. (*Zeitschr. des Oestr. Apoth. Vereins. Jahrg. XV. pag. 474.*) *C. Sch.*

Ueber die Bereitung von Copalfirniss, die Zusammensetzung des Copales und seine Veränderung beim Schmelzen

macht Prof. Dr. Schwarz Mittheilung und giebt an, dass zur Bereitung des Lackes der Copal in Kupfer oder besser verzinnten Eisengefässen vorsichtig so lange geschmolzen werden müsse, bis derselbe blank und blasenfrei sei. Der mässig abgekühlten Masse wird sodann unter beständigem Umrühren und ohne abzusetzen das doppelte Gewicht Leinöl zugefügt; Klumpen dürfen hierbei nicht auftreten, sonst war

die Schmelzung unvollkommen oder die Abkühlung zu plötzlich. Zuletzt giebt man, ebenfalls unter Umrühren, ein gleiches Gewicht französisches Terpentinöl zu. Dieser Lack ist vollkommen blank und farblos. Emaillirte Töpfe von Gusseisen darf man zum Schmelzen nicht anwenden, das Email springt leicht ab.

Dass ungeschmolzener Copal nicht direct zu Lacken verwendbar ist, erklärt Prof. Schwarz, habe seinen Grund darin, dass in ihm Schwellcopal, eine Substanz, welche in allen Lösungsmitteln nur aufquillt, nicht aber sich löst, enthalten sei. Dieser Schwellcopal gehe durch höhere Temperatur, ähnlich wie das Stärkemehl in Gummi, in leicht löslichen Pyroschwellcopal über.

Aus den mitangegebenen Elementaranalysen geht hervor, dass durch das Schmelzen des Copals in allen Fällen eine Vermehrung des Kohlenstoffs, eine Verminderung des Sauerstoffs bei nahezu gleichbleibendem Wasserstoff eintritt. Aus den Formeln ersieht man, dass diese Aenderung der Zusammensetzung auf die Abspaltung von Wasser zurückzuführen ist. Dies tritt auch in der That beim Schmelzen auf. Ein Theil davon wird aber bei der hohen Temperatur zur Bildung von CO^2, CO und H verwendet, daneben geht die Verdunstung des flüchtigen Oeles und bei höherer Temperatur die Bildung von Brandölen bei tieferer Zersetzung. (*Dinglers Journ. B. 227. H. 4.*) Dr. *E. G.*

Ueber die Entstehung der Mineralöle

(Naphta, Petroleum) und der alkalischen jod- und bromhaltigen Säuerlinge hielt Prof. Br. von Radziszewski in der balneol. Kommission der Akad. der Wissenschaften zu Krakau einen Vortrag, dem wir kurzgefasst Folgendes entnehmen:

Ueber die Entstehungsart der Naphta existiren verschiedene Ansichten. Im Allgemeinen kann man dieselben in 2 Kategorien theilen und zwar 1) die Ansicht, Naphta sei mineralogischen und 2) sie ist organischen Ursprungs.

Mendelejew behauptet, die Erde verberge grosse Lagerstätten Roheisens. Dies letztere wird nun unter dem Einflusse von Wasser, Chlorwasserstoffsäure und anderer Meereswasserbestandtheile bei hohem Druck und hoher Temperatur in der Weise zerlegt, dass zuerst Wasserstoff entsteht, welch letzterer in statu nascendi auf die im Roheisen enthaltene Kohle

wirkend, die Entstehung der verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche Naphta ausmachen, bewirkt. Diese Hypothese scheinen die in dieser Richtung von Cloëz angestellten Versuche zu bestätigen. Cloëz gelang es in der That, durch Behandlung eines manganhaltigen Roheisens mit verdünnter Schwefelsäure ein bei 200° C. siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen zu erhalten, dessen Zusammensetzung und Geruch vollkommen Naphta glichen. Allein die Thatsache, dass Kohlenwasserstoffe in der Weise entstehen können, beweist noch bei weitem nicht, dass auch Naphta ebenfalls so entstanden; wir wissen ja, dass auch bei verschiedenen anderen Reactionen gesättigte Kohlenwasserstoffe als Endproducte auftreten.

Weiterhin sprechen gegen diese Mendelejew'sche Hypothese auch noch viele andere Thatsachen. Wenn es in der That so wäre, wie M. annimmt, so müssten sich in der Erde enorm grosse Lager von Eisenerzen bilden, was jedoch nicht der Fall ist — da man neben Naphta nirgends Eisen vorgefunden. Uebrigens — wie gross müsste die Menge Roheisens in der Erde sein, um diese Massen von Naphta, die täglich auf die Oberfläche befördert werden zu bilden, namentlich wenn wir bedenken, dass der höchste Kohlenstoffgehalt des Roheisens nur 5% beträgt. Schliesslich muss man nicht vergessen, dass M. seine Hypothese auf die in Amerika, woselbst Naphta in bedeutenden Tiefen sich befindet, angestellten Versuche stützt — während bei uns (in Galizien) Naphta sogar auf der Erdoberfläche nicht selten vorkommt.

Berthelot meint, dass durch die Einwirkung des Kohlensäureanhydrids auf Alkalimetalle Verbindungen wie C^2Na^2 entstehen, die unter dem Einflusse von Wasser Acetylen und Natriumhydroxyd liefern:

$$C^2Na^2 + 2\,H^2O = C^2H^2 + 2\,NaHO.$$

Bei weiterer Einwirkung von CO^2 verwandelt sich das Natriumhydroxyd in neutrales Natriumcarbonat, und das Acetylen unter der Einwirkung des dabei entstehenden Wasserstoffs in gesättigte Kohlenwasserstoffe. Dieser Gedanke verdankt seinen Ursprung wohl der Thatsache, dass auf solchem Wege gesättigte Kohlenwasserstoffe dargestellt wurden. Allein wir wissen, dass in jenen Schichten, in welchen sich CO^2 vorfindet, Lager von metallischem Natrium nicht existiren können und auch nicht existiren — und so gelangen wir zur Ueberzeugung, dass auch dieser Hypothese eine feste Basis fehlt.

Andere Forscher stützen ihre Ansichten auf die Annahme: Naphta sei durch die Zersetzung von organischen Wesen, sowohl Pflanzen- wie Thierorganismen entstanden und sind es namentlich amerikanische Gelehrte, die sogar wie z. B. Hasper, sowohl eine Naphta thierischen und eine solche pflanzlichen Ursprungs unterscheiden.

Bunsen erklärt den hierbei stattfindenden Process in der Weise, dass bei der Zersetzung der Organismen zuerst Methylwasserstoff entsteht und durch die Condensation desselben die übrigen Kohlenwasserstoffe. Man kann jedoch nicht begreifen, wie eine solch' grossartige Condensation nur unter dem Einflusse eines einzigen Agens d. i. des Druckes statthaben kann. Auch müsste neben diesen Kohlenwasserstoffen eine viel grössere Menge H entstehen; denn nehmen wir als Beispiel nur die Condensation des Methan in das Quintan,

$$\begin{matrix} CH^4 & + & CH^4 & + & CH^4 & + & CH^4 & + & CH^4 & = & C^5H^{12} & + & 4\,H^2 \\ H^2 & & H^2 & & H^2 & & H^2 & & H^2 & & (2\,\text{Vol}) & & (8\,\text{Vol.}) \end{matrix}$$

so ist die Menge des H 4mal grösser als die des C^5H^{12}. Und doch haben vielfache chemische Untersuchungen mit aller Bestimmtheit erwiesen, dass in den Naphta-Gasen entweder gar kein Wasserstoff oder nur in äusserst geringer Menge sich vorfindet. Man hat nun weiter angenommen: der Sauerstoff durchdringt die Erdschichten, unter denen die oben angeführten Reactionen stattfinden und verbindet sich mit dem entstehenden Wasserstoff zu Wasser.

Diese letzte Ansicht hat jedoch keine Basis. Wir haben ja keine Beweise, dass in jenen tiefen Schichten, die meistentheils durch bituminösen Schiefer u. d. g. von anderen abgegrenzt sind, so grosse Mengen Sauerstoff vorkommen, welche durchaus nothwendig erscheinen, um aus Methylwasserstoff Naphta zu bilden. Diese Hypothese hat man einfach zur Rettung der ersten aufgestellt.

Radz. erklärt nun den Entstehungsvorgang der Naphta wie folgt: In den an Naphta reichen Ortschaften hat man auch Mineralquellen vorgefunden, deren Wasser neben Carbonaten auch Chloride, Bromide und hauptsächlich Jodide enthält, so z. B. in Iwonicz, Truskawiec, Bobrka und Rymanow. In so grossen Quantitäten konnte sich Jod an diesen Stellen nicht einfach durch die Verdunstung des hier früher existirenden Meeres ansammeln. Da wir aber wissen, dass viele Meerespflanzen (z. B. die Fucoiden) Jod und Brom assimiliren, so können wir auch annehmen, diese Pflanzen haben — ihre Asche hierselbst zurücklassend — den Anfang

jener Mineralquellen gemacht. Das sicherste Zeichen der Naphtaanwesenheit beim Bohren von Naphtabrunnen ist der bituminöse Schiefer; Radz.'s Analysen haben bewiesen, dass dieser Schiefer eine alkalische (von $Na^2 CO^3$ herstammende) Reaction besitzt und alle das Meereswasser charakterisirenden Bestandtheile wie Na Cl, $Na^2 SO^4$, $Mg Cl^2$ u. s. w. enthält. Dieser Umstand führt auf den Gedanken: „Naphta ist aus den Resten der im Meere lebenden Organismen entstanden“ — und zwar wahrscheinlich in folgender Weise: Während der Pflanzengährung im feuchten Medium und bei unzureichendem Luftzutritt zerfällt die Pflanzencellulose hauptsächlich in CO^2 und CH^4 — wie dies Popow mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. Und in der That haben auch die eudiometrischen von Radz. in Iwonicz ausgeführten Analysen gezeigt, dass die Naphtagase, welche dort die interessante Gasquelle „Belkotka“ bilden, fast ausschliesslich aus CO^2 und CH^4 bestehen. Die Menge dieser Gase ist im Allgemeinen sehr gross. Nach Radz.'s Berechnungen hat Belkotka allein seit der Zeit, seit welcher sie näher bekannt ist, also seit dem 17. Jahrhunderte über 3,000,000 Klgr. Kohlenstoff in Form von CH^4 ausgeschieden.

In Amerika werden mit Hülfe dieser Gase die verschiedensten Maschinen erhitzt und ganze Städte beleuchtet. In China kannte man sie schon vor Jahrhunderten und gebrauchte sie zur Beleuchtung. In Bobrka (in Gal.) werden sämmtliche Maschinen durch dieselben in Betrieb gesetzt — und Alles dies dauert schon Jahrhunderte, während Naphtaexploitationen erst seit verhältnissmässig kurzer Zeit im Grossen betrieben werden.

Zu dieser Ueberzeugung gelangt, kann man sich leicht erklären, wie die vielen Kohlenstoffe mit höherem Gehalt entstanden. Bei jeder Gährung bilden sich neben dem Hauptproducte auch mit demselben homologe Nebenproducte und die Menge dieses Fuselöls ist sehr verschieden; sie hängt nicht nur von den Entstehungsbedingungen, sondern auch von den verschiedenen Eigenschaften der Bestandtheile ab. Man kann somit CO^2 und CH^4 als das Hauptproduct, und die Naphta als ein mit CH^4 homologes, bei der Pflanzengährung entstandenes Nebenproduct ansehen. Dieses Fuselöl wird schon durch den Druck des CH^4 in die tieferen Schichten hineingedrängt, während letzteres durch die verschiedenen Ritze und Spalten auf die Oberfläche gelangt und entweicht.

Auch konnte an der Naphtabildung der thierische Organismus theilnehmen, denn es ist bekannt, dass viele

Fettsäuren unter gewissen Bedingungen in CO^2 und gesättigte Kohlenwasserstoffe zerfallen.

Der alkalische bituminöse Schiefer, durch Kohlensäure im Ueberschuss enthaltendes Wasser ausgespült, giebt den Anfang der alkalischen jod- und bromhaltigen Säuerlinge w. z. B. in Iwonicz.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass die bis jetzt noch herrschende Ueberzeugung, „in Naphta sei kein Ammoniak vorhanden", unrichtig ist. Schon Fedorowicz hat in derselben Ammoniak gefunden; dies bestätigen auch Radz.'s Untersuchungen und Grabowski hat im Rohproducte auch Trimethylamin und Isocyanbenzyl (wenn auch nur in sehr geringer Menge) nachgewiesen.

Diese Thatsachen beweisen, dass Naphta organischen Ursprungs ist. Da jedoch stickstoffhaltige Verbindungen in derselben nur in sehr geringer Menge vorkommen, so muss man annehmen, dass es hauptsächlich Pflanzenorganismen waren, aus denen sie entstanden. (*Czasopismo Towarz. aptek. Lemberg 1878. Nr. 16.*) *M. D. W.*

Das Iwonicz'er Mineralwasser

und zwar der Carls- und Ameliaquellen hat v. Radziszewski analysirt und gefunden, dass das spec. Gewicht des Wassers der Carlsquelle bei + 4° C. 1,006955, das des Wassers der Ameliaquelle ebenfalls bei + 4° C. 1,005721 beträgt. Die qualitative Analyse ergab, dass beide Quellen dieselben Bestandtheile enthalten und zwar: Na, Ka, NH^3, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn, Al, Cl, Br, J, H^3PO^4, H^3BO^3, H^2SiO^3, CH^4, N und CO^2. — Al, Mn, H^3PO^4 und Borsäure nur als Spuren.

An festen Bestandtheilen enthalten (als Mittel von 6 Bestimmungen):

Carlsquelle	in 1000 Thln.	10,42235 Thle.
Ameliaquelle	- - -	8,8201 -

diese bestehen aus:

	Carlsquelle:	Ameliaquelle:
Chlornatrium	8,00667591	6,74278660
Chlorkalium	0,07971480	0,06746270
Bromnatrium	0,03647958	0,01748530
Jodnatrium	0,02400700	0,01361652
Latus:	8,14687729	6,84135112

Transport:	8,14687729	6,84135112
Kohlensaur. Natron . . .	1,63589453	1,29231951
- Lithion . . .	0,01896960	0,01643990
- Kalk . . .	0,21547700	0,20221800
- Strontian . .	0,01221600	0,01026900
- Baryt . . .	0,01941000	0,01921000
- Magnesia . .	0,08461200	0,07327200
- Eisenoxydul .	0,00594500	0,00950910
- Manganoxydul	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,0238300	0,02166600
Borsaur. Natron	Spuren	Spuren
Phosphors. Thonerde . .	Spuren	Spuren
Organische nicht flüchtige Bestandtheile	0,07144730	0,13204060
Analyt. Fehler u. Spuren	0,19767828	0,20281277
Summa:	10,42235000	8,82010000
Weiterhin:		
CO^2 zur Bildung saur. Carbonate nothwendig . .	0,86546710	0,68482610
Ammoniumbicarbonat . .	0,01408560	0,01340294
Freie CO^2	0,56274370	0,28023780
Methylwasserstoff . . .	0,02293980	0,01757610
Stickstoff	0,00930110	0,00823690

Somit enthalten in 1000 Thln. Wasser die

Carlsquelle = 11,89688730
Ameliaquelle = 9,82437974 Thle.

aller Bestandtheile. — Als Basis zur Berechnung der festen Bestandtheile hat Verf. die neutralen Carbonate angenommen.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte er auch die aus der dortigen Gasquelle, genannt „Belkotka“, entströmenden Gase und fand, dass dieselben frei von solchen Gasen sind, die sich direct mit Brom oder einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu verbinden vermögen und hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen nebst verhältnissmässig wenig Kohlensäureanhydrid bestehen. 100 Vol. des Belkotka-Gases enthalten nemlich nur 4,22 Vol. Kohlensäureanhydrid. (*Czasop. Towarz. aptćk. Lemberg. 1878. No. 2, 3, 4, 6, 7.*) *M. D. M.*

Plastilina

heisst eine seit kurzem als Ersatz des Modellirthones in den Handel kommende Substanz.

Nach F. Giesel besteht dieselbe aus Schwefel, ölsaurem Zink, unverseiftem Oel, Thon und etwas Wachs in folgendem Verhältniss:

Fettsäure und Fette	51,2 %.
Zinkoxyd	5,2 -
Schwefel	30,0 -
Thon	13,4 -

Oelsäure wird mit der nöthigen Menge ZnO in das Zinksalz verwandelt, dieses mit dem Oel und Wachs zusammengeschmolzen, der äusserst fein gepulverte Schwefel und Thon unter stetem Umrühren in die warme Masse eingetragen und schliesslich das Ganze möglichst vollkommen durchgeknetet. Nach Aussage von Bildhauern hat die Masse, welche ihre Plasticität dauernd bewahrt, grosse Aussicht, sich in den Modellirwerkstätten einzubürgern. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 310.*) *C. J.*

Absorptionsvermögen der vegetabilischen Kohle.

Jaillard hatte bei einem gerichtlichen Falle Veranlassung festzustellen, ob eine durch Regen nass gewordene vegetabilische nach einiger Zeit von einer trocken gehaltenen Kohle zu unterscheiden sei.

Er setzte die Kohle und eine aus demselben Holze erhaltene Kohle ein und derselben Temperatur eine gleich lange Zeit aus und fand, dass beide Kohlen 9,8 % Wasser verloren hatten.

Als er sich 2 Kohlen aus ein und demselben Holze darstellte, die eine mit destill. Wasser wiederholt überschüttete und die andere trocken gehaltene Kohle mit dieser, 3 Tage der Luft und dann einer Temperatur von 110° 2 Stunden lang aussetzte, war der Gewichtsverlust beider Kohlen ebenfalls gleich.

Verf. folgerte hieraus, dass vegetabilische Kohle eine grosse Menge Wasser absorbiren, aber innerhalb kurzer Zeit an der Luft wieder verlieren kann, so dass nach drei Tagen der Wassergehalt der nass gewesenen Kohle nicht grösser als der der trocken gehaltenen Kohle ist.

Verf. lagerte ferner Kohlen verschiedener Abstammung 3 Tage lang in einer Atmosphäre von 80° Feuchtigkeit, setzte dieselben alsdann 2 Stunden lang einer Temperatur von 110° aus und fand den Wasserverlust fast gleich, nemlich:

Kohle von Eucalyptus verlor	.	9,22 %.
- - Pomeranzenbaumholz	.	9,90 -
- - Olivenholz	. . . . .	9,35 -
- - Platanenholz	. . . .	9,10 -
- - Oleanderholz	. . . .	9,04 -
- - Eichenholz	. . . . .	9,20 -

so dass er schliessen konnte, die Wassermenge in den verschiedenen vegetabilischen Kohlen ist fast dieselbe, wenn sie eine Zeit lang in ein und derselben Atmosphäre aufbewahrt sind und bestätigte durch andere Versuche, dass die Wassermenge, welche vegetabilische Kohle einschliesst, wechselt mit dem hygrometrischen Zustand der Räume, in denen sie aufbewahrt werden. (*Répertoire de Pharmacie. V. pag. 595.*) *Bl.*

Chloralhydrat als blasenziehendes Mittel.

Nach Peyraud soll Chloralhydrat, mit Traganth zusammen gerieben, eine blasenziehende Paste geben. Dieses verneint jedoch Yvon, indem er das Chloralhydrat nicht zu den blasenziehenden, sondern zu den Aetzmitteln rechnet. Die mit Traganth bereitete Chloralhydratpaste soll ausserdem so fest auf der Haut hängen bleiben, dass sie sich unter grossen Schmerzen nur stückweise abnehmen lässt.

Das Chloralhydrat als Aetzmittel anzuwenden, giebt Yvon folgende Vorschriften:

Chloralhydrat . . .	5 g.	5 g.
Campher	0,15 -	0,15 -
Stärke	5 -	2,5 -
Traganth	0,20 -	0,20 -
Glycerin	2—3 Tropfen.	

Diese Pasten, welche gut kleben, lassen sich leichter von der Haut entfernen. Wurden sie auf die trockne Haut gelegt, so wurden nach 6 Stunden keine Schmerzen empfunden, es entstand eine leichte Röthe, an dessen Stelle nach 12 Stunden eine schöne Wasserblase ohne Schmerzen entstand. Wurde die Haut vorher befeuchtet und die Paste aufgelegt, so trat nach 5 Minuten ein gewisses Wärmegefühl ein, welches nach und nach zunahm, so dass, wenn sie liegen blieb, eine ächte Brandwunde entstand.

Wurde die Paste mit Diachylonpflaster umgeben, so fing die Wunde schon nach 15—20 Sekunden an zu schmerzen

und zwar so stark, dass der Schmerz nicht länger ertragen werden konnte.

Das Chloralhydrat ist demnach kein blasenziehendes Mittel, sondern ein Aetzmittel, wenn es auch unter Umständen eine Blase hervorrufen kann. (*Répertoire de Pharmacie. Bd. V. p. 611.*) *Bl.*

Chloralalkoholat.

Wie wir den Versuchen von Wurtz über die Verbindung des Chlorals mit Alkohol entnehmen, erklärt sich die Anomalie, dass der Siedepunkt dieser Verbindung bei 116°, also viel höher als der des Hydrates liegt, was mit analogen Fällen im directen Widerspruche steht, einfach dadurch, dass das Alkoholat nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. Wurtz hat durch die Ermittlung der Dampfdichte und Vergleichung derselben mit der theoretisch dafür berechneten festgestellt, dass der Dampf, den das Chloraläthylat giebt, nur ein Gemenge und keine chemische Verbindung mehr von Chloral C^2HCl^3O und Alkohol C^2H^6O ist, dass man also von einem Siedepunkte dieses Körpers aus dem Grunde nicht sprechen könne, weil er sich bei der Temperatur, bei der er Gasgestalt annimmt, in seine Componenten spaltet. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tome XXVI. pag. 409 u. 410.*)

Dr. *E. H.*

Gefärbte Weine.

Um Fuchsin, Cochenille, Indig, Campechenholz und rothe Ochsenzunge, womit die Weine oft gefärbt werden, zu entdecken, giebt Chancel folgendes Verfahren an:

10 C.C. des zu prüfenden Weines werden mit $^1/_{20}$ Bleiessiglösung versetzt, die Mischung durch einander geschüttelt und einige Augenblicke erwärmt, um alle Farbstoffe zu fällen, der Niederschlag auf ein Filter gesammelt und 3 bis 4 mal mit heissem Wasser ausgewaschen. Ist das Filtrat mehr oder weniger rosa gefärbt, so ist dasselbe auf Fuchsin, indem es mit Amylalkohol geschüttelt wird, weiter zu untersuchen. Kleine Fuchsinmengen finden sich ausserdem im Niederschlag vor.

2 g. trockenes kohlensaures Kali werden nun in 100 g. Wasser gelöst und mit dieser Lösung der Bleiniederschlag

wiederholt ausgesüsst, wodurch nicht allein das Fuchsin, welches er noch enthalten kann, sondern auch die Carmin-Indigoschwefelsäure ausgezogen werden, während die anderen Farbstoffe zurückbleiben.

Fuchsin. Die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Amylalkohol geschüttelt, färbt letztere mehr oder weniger rosaroth, wenn Fuchsin anwesend ist und kann im Spectroskop an den Absorptionsstreifen erkannt werden.

Cochenille. Die Carmin- und Indigoschwefelsäure werden durch Essigsäure nicht verändert und ihre Kalisalze vom Amylalkohol nicht gelöst, und bleiben in der wässrigen Lösung. Diese, nach dem Decantiren mit 1—2 Tropfen SO^3 angesäuert und dann tüchtig mit Amylalkohol geschüttelt, giebt die Carminsäure allein ab und kann spectralanalytisch auf eine bestimmte Weise erkannt werden.

Das Spectrum ist durch 2 dunkle Streifen unterbrochen, wovon einer in dem Grünlichgelben zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und F, der andere im Grünen liegt und in seinem mittleren Theil genau mit Linie E correspondirt. Ein dritter weniger wahrnehmbarer Streifen zeigt sich noch im Blau. Diese spectralanalytischen Eigenschaften der Carminsäure sind sehr charakteristisch und nimmt ausserdem die kohlens. Kalilösung eine rothe Färbung an, welche bei wiederholter Behandlung zunimmt, wenn der Wein stark mit Cochenille gefärbt gewesen war.

Indigo. Die Indigoschwefelsäure ist in Amylalkohol unlöslich und wird an der blauen Färbung und im Spectroskop durch einen Absorptionsstreifen erkannt, welcher in Roth zwischen den Linien C und D liegt.

Campechenholz. Wird der Bleiniederschlag mit einer 2 % KS-Lösung behandelt, so löst sich der Farbstoff des Campechenholzes und der des Naturweines auf. Aus der filtrirten Lösung ist der Campechenholzfarbstoff zu trennen, doch zieht man gewöhnlich vor, einige C.C. Wein zu dieser Prüfung direct mit gefälltem kohlens. Kalk zu kochen und 1 bis 2 Tropfen Kalkwasser zuzusetzen. Ist das Filtrat roth gefärbt und giebt im Spectroskop den charakterist. Absorptionsstreifen des Campechenholzfarbstoffes, so ist diese Fälschung erwiesen.

Alkanna. Ist der mit KS behandelte Bleiniederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen und abgetropft, so ist der Farbstoff der Alkanna mit Alkohol auszuziehen, welcher den breiten Absorptionsstreifen im Spectroskop giebt. (*Répertoire de Pharm. Bd. V. pag. 201.*) *Bl.*

Erkennung von Alkohol in ätherischen Oelen.

Um zu erfahren, ob ein ätherisches Oel Alkohol enthält, bedient man sich mit Vortheil der Eigenschaft des chemisch reinen Glycerins, sich mit Alkohol, aber nicht mit ätherischen Oelen zu mischen. Man schüttelt zu diesem Zweck das fragliche Oel in einem graduirten Röhrchen mit seinem gleichen Volum reinen Glycerins durch und lässt wieder ruhig absitzen. Die Volumzunahme der Glycerinschicht zeigt direct den Alkoholgehalt an. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Bd. 34. pag. 143.*) Dr. *E. H.*

Volumetrische Alkoholbestimmung.

Fügt man nach Morrell zu einer Cobaltsalzlösung eine alkoholische Lösung von Rhodanammonium, so entsteht eine dunkelblaue Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet und auf ferneren Weingeistzusatz wieder erscheint.

Die Intensität der Färbung ist für einen Weingeist von dem gleichen Alkoholprocentgehalt stets dieselbe und man kann durch Vergleichung der Intensität mit der durch absoluten Alkohol hervorgerufenen den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bis auf $^1/_4$ % genau bestimmen. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XXVIII. No. 10. pag. 480.*)
Dr. *E. H.*

Die Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere

nimmt V. Griessmayer folgendermaassen vor. 300 C. C. Bier werden im Wasserbade langsam auf 100 C. C. eingedampft, dann in einem Kolben mit 200 C. C. Petroleumäther 3—4 mal immer 5 Minuten lang tüchtig geschüttelt. Dann bringt man sie auf einen Scheidetrichter, lässt nach 3 bis 4 Stunden die untere braune Flüssigkeit in den Kolben zurücklaufen und bringt die obere gelatinöse Masse nebst dem überschüssigen Petroleumäther in eine tarirte Glasschaale. Die braune Flüssigkeit im Kolben wird noch mal, wie oben, behandelt und dann mit Barytwasser alkalisch gemacht.

Aus der Glasschaale, in der sich inzwischen der Petroleumäther vom ausgeschiedenen Hopfenharz scharf getrennt hat, wird ersterer abgegossen und nunmehr die im Scheide-

trichter restirende (von der zweiten Behandlung) Masse hineingebracht. Nach hinreichendem Stehen giesst man den Petroleumäther ab, dunstet auf dem Wasserbade ein, beendigt das Trocknen über Schwefelsäure und findet so nach Abzug der Tara den Gehalt des Bieres an Hopfenharzen.

Die obige, alkalisch gemachte Flüssigkeit wird nun analog zweimal mit dem doppelten Volum einer Mischung von 2 Theilen Alkohol und 3 Theilen Aether geschüttelt und geschieden. Der Aether wird im Wasserbade verdunstet, die Flüssigkeit dann in einer tarirten Porzellanschaale zur Extractconsistenz eingedampft und dann über $H^2 SO^4$ getrocknet. Das Glycerin bleibt zurück. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 292.*) *C. J.*

Das Weingrünmachen neuer Fässer.

Der Ausdruck „Weingrün" bedeutet, dass ein Fass sich in dem Zustande befindet, Wein, ohne Schaden für denselben, aufnehmen zu können. Wird nemlich Wein in ein neu gefertigtes Fass gegeben, so fällt er ab, wird schlechter, oder unter Umständen auch wohl gänzlich verdorben. Dies rührt von den extractiven Stoffen des Holzes her. Ein einfaches Mittel nun, dieselben zu entfernen, ist nach E. von Bibra das einfach kohlensaure Natron. Ein Pfund Soda genügt für einen Eimer Wasser, das heisst für ein Fass, welches einen Eimer fasst. Man füllt das Fass etwa zu zwei Drittheilen mit Wasser, löst die Soda in der genügenden Menge Wasser und giesst die Lösung zu dem bereits im Fasse befindlichen Wasser, mischt durch Rollen des Fasses und lässt letzteres, spundvoll mit Wasser gefüllt, zehn bis zwölf Tage liegen. Dann wird es mit reinem Wasser ausgespült und ist nun zur Aufnahme von Flüssigkeiten jeder Art vorbereitet. (*Journ. f. pract. Chem. 17, 40.*) *C. J.*

Ueber den Weinsteingehalt der Weine

hat Dr. M. Buchner in Graz Versuche angestellt, um zu constatiren, ob sich eine bestimmte Beziehung zwischen diesem und dem Aschengehalt der Weine feststellen lasse.

Aus den Untersuchungen werden folgende Schlüsse gezogen: Zu weit gehende Temperaturerniedrigung entzieht dem Weine einen bedeutenden Theil eines wesentlichen Bestand-

theiles und muss eine Geschmacksveränderung zur Folge haben; niedriger Weinsteingehalt lässt nicht auf Wasserzusatz schliessen; der Weinsteingehalt steht zum Aschengehalt der Weine nicht in directer Beziehung. (*Dingler's Journal. Bd. 228. Heft 2.*) Dr. *E. G.*

Erkennung des Kupfers im Olivenöl.

Das Olivenöl wird bisweilen durch Zusatz von Kupfersalzen schön grün gefärbt.

Cailletet wendet, um diesen Betrug zu entdecken, eine Lösung von 10 Ctg. Pyrogallussäure in 5 C.C. Aether an. Mischt man diese Lösung mit 10 C.C. reinen Olivenöls, so erhält man eine klare gelbliche Lösung, während diese bei Anwendung von kupferhaltigem Olivenbraun wird. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Bd. 34. p. 144.*) Dr. *E. H.*

Bestimmung freier Schwefelsäure im Essig.

Young empfiehlt zur Bestimmung der in einem Essig enthaltenen freien Schwefelsäure folgendes Verfahren.

Man versetzt 30 C.C. des betreffenden Essigs mit überschüssiger Chlorbaryumlösung und bringt die Flüssigkeit mit dest. Wasser auf ein convenirendes Volum. Hiervon nimmt man $^1/_3$, was mithin 10 C. C. Essig entspricht und bestimmt darin nach der Neutralisation mittelst Soda das Chlormetall mit titrirter Silbernitratlösung. Die übrig bleibenden $^2/_3$ der Flüssigkeit dampft man zur Trockne, verascht und macht nun mittelst Silbernitrat eine Chlorbestimmung. Die Differenz beider Bestimmungen ist durch die Chlorwasserstoffsäure bedingt, die durch vorhandene freie Schwefelsäure entbunden wird und die beim Verdunsten und Veraschen fortgeht.

Der Verfasser will allgemein sehr exacte Resultate mit dieser Methode erhalten haben. (*New Remedies. Vol. VII. No. 2. pag. 48.*) Dr. *E. H.*

Erkennung der Weinsäure und Unterscheidung derselben von der Citronensäure.

Cailletet bedient sich der verschiedenen Farbenreaction, die die beiden genannten Säuren mit einer Lösung von Kaliumbichromat geben, zur Erkennung der Weinsteinsäure und Citronensäure, sowie zur Constatirung der Aechtheit des käuflichen Weinessigs.

Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumbichromat giebt mit Weinsäure eine schwarzbraune Färbung unter Entbindung von Kohlensäure. Auf Citronensäure wirkt dasselbe Reagens nur äusserst langsam und die Flüssigkeit färbt sich nur schwach bräunlich.

Zur practischen Ausführung der Reaction schüttelt man 10 C.C. kaltgesättigte Kaliumbichromatlösung mit 1 g. der gepulverten Säure in einem Reagircylinder. War die Citronensäure frei von Weinsäure, so behält das Gemisch noch nach 10 Minuten die orangegelbe Farbe des Bichromates; bei einem Gehalte von 5 % Weinsäure färbt sich dasselbe schwarzbraun, bei 1 % entsteht eine kaffeebraune Färbung.

Weinessig, der aus Weisswein dargestellt ist, färbt sich beim Kochen mit dem gleichen Volum der Bichromatlösung dunkel roth und zwar um so intensiver, je mehr er Tartrate enthält. Ist der Essig nicht aus Wein, sondern aus Fruchtmost, Bier, Holzessig etc. fabricirt, so giebt er die genannte Farbenreaction nicht. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Bd. 33. pag. 449 und 450.*) Dr. *E. H.*

Unterscheidung von Chinin und Cinchonin.

Während nach Glénard diese Körper unter dem Mikroskop betrachtet beide amorph erscheinen und sich im Aussehen nicht wesentlich unterscheiden, beobachtet man nach Zusatz eines Tropfens einer Lösung von schwefelsaurem, phosphorsaurem oder oxalsaurem Ammoniak einen bedeutenden Unterschied. Das Chinin wird augenblicklich in nadelförmige Krystalle seines betreffenden Salzes verwandelt, während das Cinchonin nicht verändert wird. Chinin zersetzt mithin die Ammoniaksalze, Cinchonin dagegen nicht. (*New Remedies. Vol. VI. No. 9. pag. 258.*) Dr. *E. H.*

Zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure

empfiehlt Nietsch die Umwandlung der Carbolsäure in Sulpho-Carbolat, indem man gleiche Volumen Phenol und concentrirte Schwefelsäure digerirt, bis eine Verbindung erfolgt ist. Dann wird zur Lösung der Sulpho-Carbolsäure Wasser hinzugefügt, filtrirt und mit Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt im Ueberschuss behandelt. Die Lösung von sulphocarbolsaurem Blei oder Baryt wird filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt oder Blei wird ausgewaschen, getrocknet und calcinirt.

100 Gewichtstheile schwefelsaurer Baryt sind gleich 80; 100 Gewichtstheile schwefelsaures Blei sind gleich 62 Gewichtstheilen Carbolsäure, woraus der Procentgehalt des Untersuchungsobjects an Carbolsäure leicht berechnet werden kann.

Denselben Process empfahl schon 1872 Schädler. (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. pag. 587.*)

R.

Nitro-Benzol in Spirituosen.

Bisher waren zur Verfälschung der Spirituosen die Producte des Kohlentheers nicht herangezogen worden. Als sich das Gerücht verbreitete, dass gewisse französische Weine mit Anilin gefärbt wären, und als die Analyse diesen Verdacht bestätigte, wurden beträchtliche Mengen des so gefärbten Weines confiscirt.

In letzter Zeit erhielt der Chemiker Debrunner in Pittsburgh eine Quantität sogenannten echten „französischen Brandy“ (Cognac) zur Analyse. Die Flüssigkeit war klar und hatte einen auffallenden Geruch nach Bittermandelöl. Obgleich sie sich „Brandy“ nannte, war sie doch angeblich aus Kirschen bereitet, war also dem „Kirschwasser“ vergleichbar, das wirklich ein Product der Alkoholgährung zerstampfter Kirschen ist, das auch den erwähnten Geruch besitzt, aber nicht in dem Grade, als ihn der „Brandy“ zeigte, bei dem dieser Geruch als Zeichen seiner wirklichen Echtheit betont wurde.

Was den Ursprung des Geruchs bei Kirschwasser betrifft, so enthalten die Kirschkerne Amygdalin ($C^{20} H^{27} NO^{11}$), das durch Gährung, welche das stickstoffhaltige Emulsin veranlasst, sich in Zucker ($C^6 H^{12} O^6$), Benzolhydrid oder Bittermandelöl ($C^7 H^6 O$) und Blausäure (HCN) spaltet, wobei zugleich zwei

Molecüle Wasser (H^2O) aufgenommen werden, nach der Formel:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^7H^6O + HCN.$$

Daher stammt der Geruch des Kirschwassers.

Debrunner argwöhnte sogleich eine Verfälschung mit Nitro-Benzol, und die Analyse erwies diesen Verdacht als richtig.

Der Alkohol wurde abdestillirt, der trübe und milchige Destillationsrückstand wurde mit Aether geschüttelt, wobei sich zwei deutlich geschiedene klare Schichten bildeten, deren oberste beim Verdunsten auf einem Uhrglase eine gelbe, ölige Flüssigkeit hinterliess: ein Gemisch von Nitro-Benzol ($C^6H^5NO^2$) und Fuselöl oder Amylalkohol ($C^5H^{11}O$), welch' beide durch fractionirte Destillation getrennt werden können.

Nach Taylor ist Nitro-Benzol (Essence de mirbane) ein narcotisches Gift, bewirkt Lähmung und ist namentlich gefährlich, wenn es in Dampfform eingeathmet wird. Ohnmacht und längeres Unwohlsein wurden beobachtet, als bei einem warmen Bade damit parfümirte Seife benutzt wurde.

Der untersuchte „Brandy" war wahrscheinlich in folgender Weise dargestellt: Spiritus wurden mit seinem Volumen Wasser gemischt und pro Gallone „Brandy" mit etwa 15 Grammen Nitro-Benzol versetzt.

Zur Verfälschung von Spirituosen sind bis jetzt zwei Stickstoffverbindungen benutzt worden: Pikrinsäure oder Trinitrophenol im Bier, Nitro-Benzol in „Brandy"!

Was kommt nun heran? — Nitro-Glycerin? (*American Journal of Pharmacy. Vol. XLIX. 4. Ser. Vol. VII. 1877. pag. 495—498*). *R.*

Wiederherstellung alter, unleserlich gewordener Schrift.

Nach E. von Bibra bestreicht man mit einem Pinsel von entsprechender Grösse die schadhaften Stellen mit womöglich frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Ammonium; bereits nach einigen Sekunden beginnt die Schrift scharf und deutlich hervorzutreten, und das geschieht sowohl bei Papier, als auch bei Pergament. Das überschüssige Schwefelwasserstoff-Ammonium wird hierauf vermittelst einer Spritzflasche entfernt, und das feuchte Papier oder Pergament entweder bei gelinder Wärme oder zwischen öfter erneutem Filtrirpapier getrocknet.

Diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass bei vielen in dieser Art behandelten Proben die Intensität der Schwärze nach einigen Wochen nachliess und, dass andererseits der Schwefelwasserstoffgeruch nicht eben angenehm berührt. Bei neuen Versuchen gelangte Bibra zur Anwendung von Tannin in mässig concentrirter Lösung. Die Methode der Hervorrufung der Schrift ist ganz dieselbe, wie bei der Anwendung von Schwefelwasserstoff-Ammonium. (*Journ. f. pract. Chem. 17, 38.*) *C. J.*

Reinigung alter Oelgemälde.

Freiherr E. von Bibra empfiehlt als bestes Mittel Nitrobenzin. Er schlug folgendes Verfahren bei der Reinigung vollständig unkenntlich gewordener Bilder ein.

Das aus dem Rahmen genommene Bild wird mittelst eines grossen Pinsels vom Staube befreit und hierauf mit Wasser mit einem Schwamme gewaschen. Man belegt dann das Bild mit einer dichten Schicht von Seife; nachdem man die Seife 8—10 Minuten auf dem Gemälde hat stehen lassen, wäscht man dasselbe mit einem starken Pinsel und, wenn nöthig, mit einem Zusatz von einer geringen Menge Wasser vollständig ab und lässt hierauf, nach hinreichendem Abspülen der Seife, das Gemälde völlig trocknen.

Man schreitet nun zur Behandlung mit Nitrobenzin, indem man ein Leinwandläppchen damit tränkt und mit demselben das Bild übergeht, welches hierdurch rasch von aller Unreinigkeit befreit wird. Man wechselt die mit Nitrobenzin getränkten Leinwandläppchen öfters; wenn dieselben rein bleiben, ist das Verfahren beendet. Ist nun das Gemälde vollständig trocken, und die Farben zeigen einen matten Ton, sie sind, wie der technische Ausdruck lautet: „eingeschlafen,“ so giebt man eine äusserst dünne Schicht des feinsten Olivenöls auf das Bild und firnisst dasselbe nach einiger Zeit mit einem guten und leicht trocknenden Firniss. (*Journ. f. pract. Chem. Bd. 17, 42.*) *C. J.*

Oelsaures Wismuthoxyd.

Durch Erhitzen von Oelsäure mit Wismuthoxyd erst bis nahe zum Siedepunkt der Säure, dann eine längere Zeit auf etwa 60° erhält man nach Betty eine 20procentige Lösung des erstern, welche beim Erkalten zu einer pflasterähnlichen

Masse erstarrt, die aber schon durch die Hautwärme flüssig wird und sich zu Einreibungen bei Hautexanthemen gut eignen soll. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third Ser. No. 337. p. 470.*) *Wp.*

Ein Schreiben Liebig's.

„Mit meinem Assistenten war es nicht mehr auszuhalten; ich habe ihm aufgesagt, was bei mir noch nicht vorgekommen ist. Es wäre mir lieb, für die Stelle einen von Deinen Leuten zu bekommen, vorzugsweise einen Pharmazeuten, der an Ordnung und Reinlichkeit gewöhnt ist und Pflichtgefühl hat. An dem jetzigen (Assistenten) ist mir so recht auffällig die mangelhafte Bildung der meisten, die Chemie studiren, klar geworden. Diese Leute verstehen ganz gut, eine organische Analyse zu machen, sonst aber verstehen sie nichts von der praktischen Chemie. In der Kunst, Präparate darzustellen, sind sie in der Regel ganz ungeübt, sie haben keine Freude daran, sie halten es für Zeitverlust, da man jetzt alle Sachen in den chemischen Fabriken kaufen kann. Das chemische Studium wird in den modernen Laboratorien immer einseitiger und die Leute für die Praxis immer unbrauchbarer. An Chemikern, die eine gute Mineralanalyse machen können, ist ein solcher Mangel, dass ich mich bis jetzt vergeblich nach einem umgesehen habe, den ich einer englischen Bergwerksgesellschaft empfehlen könnte.“

Vorstehender interessante Brief Liebig's ist aus dem Jahre 1867 datirt und an seinen Freund Wöhler gerichtet. Derselbe ist im Maihefte der deutschen Revue abgedruckt und daraus in Kolbe's Journal übernommen. Die darin enthaltenen Klagen über die Unbrauchbarkeit der modernen Chemiker für practische Arbeiten mögen seitdem noch mehr Berechtigung gewonnen haben, andererseits aber freut es uns, verschiedenen, bekannten Angriffen gegenüber darauf hinweisen zu können, wie der grosse Meister in erster Linie einen an Ordnung gewöhnten Pharmaceuten für sich als Assistenten suchte. Liebig scheint demnach von den wissenschaftlichen Leistungen der Pharmaceuten eine andere Ansicht gehegt zu haben, als der Senat der bekannten baierischen Hochschule. *C. J.*

C. Bücherschau.

Dr. O. Kuntze. Cinchona. Arten, Hybriden und Cultur der Chininbäume. Monographische Studie nach eigenen Beobachtungen in den Anpflanzungen auf Java und im Himalaya. Lpzg. 1878, H. Hässel. 124 S. Mit drei in Lichtdruck ausgeführten Tafeln. M. 8.

Der Verfasser dieser sehr verdienstlichen, vielfach anregenden Arbeit will die sämmtlichen Chinabäume auf vier Arten zurückgeführt wissen und erklärt die zahlreichen von andern Botanikern aufgestellten Species, mit Ausnahme der Howard'schen Cinchona Pahudiana, für Bastarde der in vorliegender Schrift in scharf gefassten Diagnosen beschriebenen und abgebildeten vier Arten. Diese sind:

I. Cinchona Weddelliana O. Kuntze.

Der bisherigen C. Calisaya am nächsten kommend. — Blätter kahl, dunkelgrün, unterseits etwas heller und in der obern Hälfte Blattgrübchen tragend, 10 bis 13 cm. lang, eilanzettlich, Länge zu Breite = 3 : 1, grösste Breite in der untern Hälfte; Blatt 6 bis 10mal länger als der Blattstiel. Unfruchtbare Zweige tragen nicht auffallend abweichende Blätter. Corolle 14 bis 16 mm., röthlichweiss, Röhre cylindrisch, in der Mitte etwas weiter. Ziemlich reife Kapsel in frischem Zustande grün, kahl, 9 bis 16 mm. lang, grösster Umfang 16 bis 20 mm., der Profilschnitt elliptisch mit Durchmesserverhältniss 1 : $1^1/_4$ bis $1^1/_2$. Kapsel im ganzen fast kugelig, etwas gepresst, durch Zurückbleiben der einen Fruchthälfte bisweilen schief, jede der mit 4 bis 6 Rippen versehenen Fruchthälften in der Berührungsebene etwas eingezogen. Fruchtkelch scharf abgeschnürt, trichterförmig, im Durchmesser kaum halb so lang als der Querschnitt der Frucht. Samen schmutzig lichtrothbraun; der häutige graue Flügel lang und in der Mitte sehr schmal.

II. Cinchona Pavoniana O. Kuntze.

Der bisherigen C. micrantha ziemlich entsprechend. — Blätter kahl, heller als bei C. Weddelliana, unterseits alle Winkel der Hauptnerven mit Blattgrübchen, 10 bis 13 cm. lang, doch im Blüthenstande nur 1 cm., an unfruchtbaren Zweigen aber 24 cm., verkehrt eiförmig, beidendig spitz, Länge zu Breite = 2 : 1. Blätter in den Blattstiel zulaufend, Stiele der kleinsten Blätter lang, mittelgrosse Blätter 2 bis 3mal so lang als der Blattstiel, die grössten Blätter an nicht blühenden Zweigen 8 mal länger als ihr Stiel oder letzterer fehlend, das heisst je grösser die Blattspreite, desto kürzer der Stiel. Corolle 7 bis 10mm., also kürzer, doch nicht dünner als bei andern Cinchonen, von gelblich weisser Farbe, bauchig, oben dünner. Kapsel grün, kahl, 25 bis 30mm. lang, grösster Umfang 13 mm., grösste Breite zur Länge = 1 : 4, Umriss gepresst-bauchig, eigentlich flaschenförmig, Fruchthälften ohne Rippen und nicht eingezogen. Fruchtkelch klein, cylindrisch, aufrecht, nicht von der Kapsel abgeschnürt.

III. Cinchona Howardiana O. Kuntze.

Der bisherigen C. succirubra am nächsten; der anfangs weisse Saft röthet sich auf frischen Schnitten nicht eigentlich rascher als bei andern Cinchonen. Blätter kahl, auffallend hell gelblich grün, später roth, ohne Blattgrübchen, 18 bis 24 cm. lang, elliptisch, beidendig kurzgespitzt, Länge zu Breite = 1 : $1^2/_3$ bis 2. Blatt 4 bis 8 mal länger als der Blattstiel, nicht abweichend an unfruchtbaren Zweigen. Corolle ziemlich cylindrisch, sonst ganz wie bei C. Weddelliana. Frucht genau wie bei C. Pavoniana. Samen rostig gelbbraun, Flügelrand gross, weisslich. — Howard, der sich bekanntlich besondere Verdienste um diese Pflanze erworben, hat im Yearbook of Pharmacy 1877. 517 auf das entschiedenste dagegen protestirt, dass der Name C. succirubra durch C. Howardiana verdrängt werde. Er hebt namentlich auch hervor, dass diese Art einen eigenthümlichen Saft enthalte, also sehr wohl verdiene, durch die Benennung succirubra ausgezeichnet zu werden.

IV. Cinchona Pahudiana Howard.

Blätter dicht und kurz behaart (ebenso die jungen Triebe und die Frucht) oben olivengrün, unten grau bis gelbgrau, ohne Blattgrübchen, Länge 12 bis 18 cm., eiförmig, Spitze kurz, fast abgerundet, nach unten mehr zugespitzt, Breite zu Länge = 1 : $1^1/_4$ bis $1^1/_2$. Blatt 6 bis 8 mal länger als der Blattstiel, nicht abweichend an unfruchtbaren Zweigen. Corolle wenig kleiner als bei C. Weddelliana und C. Howardiana, roth, Röhre gleichmässig 5 kantig und nur am Grunde schnell ein wenig verschmälert. Kapsel röthlich grau, filzig, 25 bis 30 mm. lang, Umfang 13 bis 15 mm., grösste Breite zur Länge = 1 : 4. Fruchthälften mit 4 bis 6 Rippen, in der Berührungsfläche eingezogen, oben wenig schmäler als unten. Fruchtkelch gross und zuletzt dem Querschnitte der Frucht etwa gleich.

Diese 4 Hauptarten Kuntze's entsprechen nur wenig den 5 Stammformen (Stirpes) Weddell's. Es wird die Aufgabe eines dritten Systematikers bleiben müssen, nochmals zu prüfen, welche Auffassungsweise der Gesammtheit der Formen besser entspricht. Es leuchtet ein, wie sehr diese Frage von den Ansichten über den Speciesbegriff abhängt. Kuntze selbst legt (p. 72) die Weddell'schen Stämme folgendermassen zurecht:

1) die unter C. officinalis vereinigten Formen Weddell's erklärt er für Hybride von C. Weddelliana mit C. Pavoniana und C. Howardiana,
2) in den rugosae erblickt er C. Pahudiana und verwandte Bastarde,
3) die Weddell'schen C. micranthae erklärt Kuntze für C. Pavoniana und zugehörige Abkömmlinge,
4) die Calisayae für C. Weddelliana und Bastarde,
5) die C. ovatae Weddell's sind nach Kuntze auf C. Howardiana zurückzuführen.

Fasst man Kuntze's Diagnosen möglichst kurz zusammen, so ergibt sich folgende Uebersicht:

A. Cinchonen mit derben, nicht sehr grossen Blättern; Kapseln in der Mitte der Länge nach so eingezogen, dass beide Fruchthälften deutlich hervortreten. Jede der letztern ist mit 4 bis 6 Rippen versehen, beide werden aber durch den weit geöffneten trichterförmigen Fruchtkelch zusammengehalten. 1) Cinchona Weddelliana ist mit Blattgrübchen versehen, und zeichnet sich durch die nur wenig verlängerte, beinahe kugelige, mit nur kleinem Fruchtkelche gekrönte Kapsel aus. 2) Im Gegensatze zu ihr ist Cinchona Pahudiana behaart, die Corollenröhre fünfkantig, der Fruchtkelch fast so breit, wie die Frucht selbst.

B. Cinchonen mit weniger derben oder dünnen, oft sehr grossen Blättern. Kapsel etwas bauchig, fast cylindrisch geschnäbelt, der Länge nach kaum eingezogen, ohne Rippen und ohne Einschnürung in den kleinen, nicht ausgebreiteten Kelch auslaufend. 3) Cinchona Howardiana ist bemerkenswerth durch die nicht rein grüne Farbe und die bedeutende Grösse der selbst im Blüthenstande noch recht ansehnlichen, immer grübchenlosen Blätter und die auffallende Breite des blassen Samenflügels. 4) Abweichend davon besitzt Cinchona Pavoniana wenigstens an den blühenden Zweigen kleine, mit Blattgrübchen ausgestattete Blätter von schön grüner Farbe, dagegen nur gelblich weisse unscheinbare Blümchen.

Die Unterschiede zwischen A und B sind sehr bestimmt und auf gute Merkmale gegründet. Als einen anerkennenswerthen Fortschritt darf man wohl die Berücksichtigung der Rippen hervorheben, welche die Früchte der Abtheilung A darbieten; ferner gute Merkmale geben die Kanten der Corolle bei C. Pahudiana ab, so wie die weit geöffnete Form des Fruchtkelches in A. Es ist Kuntze's Verdienst, diese an der lebenden Pflanze, wie es scheint, sehr scharf ausgeprägten Kennzeichen aufgefunden zu haben. Blüthen und Kapseln erleiden durch das Trocknen Veränderungen, welche zu Täuschungen führen; halbreife Früchte der Abtheilung B können z. B. in Herbarien sehr wohl Rippen darbieten, welche im Leben mindestens der ausgereiften Frucht nicht zukommen.

Zwischen 1) und 2) fehlt es, wie man sieht, nicht an sehr bestimmten Unterschieden; etwas weniger weit gehen, nach den Beschreibungen und Abbildungen Kuntze's zu urtheilen, die Arten 3) und 4) auseinander. In Färbung und Grösse der Blätter und Blüthen mögen wohl Uebergangsformen zu finden sein, doch scheinen die der C. Howardiana immer fehlenden Blattgrübchen eben so regelmässig bei C. Pavoniana vorhanden, wenn man etwa von den obersten Blättchen des Blüthenstandes absieht. Betrachtet man Kuntze's Bilder, so ist man freilich in Verlegenheit, in den dort zum Ausdruck gebrachten Merkmalen durchgreifende Unterschiede zu erkennen; manche derselben dürften im Vaterlande der Cinchonen weit bestimmter ausgeprägt sein. So z. B. die Grösse der Blätter. Er schreibt allerdings der C. Howardiana ausserordentlich grosse Blätter zu, gibt ihnen aber nur 18 bis 24 cm. Länge, welche letztere Dimension nach seiner Beschreibung jedoch (p. 6, 24 und 113) auch bei C. Pavoniana vorkommt. Kuntze erhebt zwar (p. 45) den Anspruch, in seinen 4 oben genannten Arten und Zwischenformen auch sämmtliche ursprünglich in America vorhandene Cinchonen einzuschliessen, aber in Betreff der C. succirubra mag doch erinnert werden, dass sie in Südamerica Blätter von nahezu 50 cm. Länge und 40 cm. Breite treibt. Man darf wohl vermuthen, dass auch noch andere Arten in ihrer Heimat entsprechend anders erscheinen als in der Cultur auf Java, in Britisch Indien und anderswo. So jung auch diese Cultur ist, so hat doch der grossartige Massstab, in welchem sie betrieben wird, die Entstehung von Bastardformen in hohem Grade begünstigen können.

Dieser Erscheinung widmet der Verfasser ein eigenes Capitel, p. 91 bis 95, indem er den Hybriden grössere Häufigkeit zuschreibt, als den Stammformen der Cinchonen selbst. Auch sollen sich die Bastarde, mit einziger Ausnahme der sogenannten Cinchona Ledgeriana, durch grosse Fruchtbarkeit auszeichnen. Nach Kuntze „liegen so zahlreiche Beweise über Hybridität der Cinchonen vor, dass es unwissenschaftlich wäre, ihr Vorhandensein zu negiren, wie dies leider mit Hybriden gar zu oft noch von Botanikern gehandhabt wird". Der Besuch der englischen Chinapflanzungen von Mungpo im südöstlichen Himalaya veranlasst Kuntze (p. 18) zu dem Ausrufe:

„Um die letzten Bedenken gegen Hybridität zu heben, muss man noch das Culturfeld der C. Pavoniana dort ansehen, worin man die auf Java fehlenden C. Pahudiani-Pavoniana und C. Howardiani-Pavoniana in einzelnen Exemplaren sofort erkennt, — so ausgeprägte seltene Formen, die nur unter bestimmten, hier vorhandenen Verhältnissen sich finden können, dass nur der sie nicht als Hybriden anerkennt, der von seinem ultra-conservativen, aus verkehrt-sittlicher, pedantischer Erziehung hervorgegangenen Standpuncte Bastarde überhaupt nicht anerkennen will, und alles Studium, was mit Hybridität zusammenhängt, in hoher Einfalt verpönt und negirt, sich darauf verbeissend, dass die Hybridität nicht direct durch Versuche bewiesen ist". Und weiter (p. 19): „Denn wo so zahlreiche Beweise über Entstehung von Bastarden vorliegen, wie hier, muss ein ernsthafter und besonnener Botaniker die Erklärung von deren Ursprung versuchen, wobei die höchste Wahrscheinlichkeit als Beweis gelten muss".

Das mag ja wohl so sein, kaum aber ist die Frage zu unterdrücken, ob und welche Veränderung die Cinchonen ganz einfach schon durch die Uebersiedelung z. B. nach Asien erlitten haben. Ist es nicht wahrscheinlich, dass schon die ganz verschiedenen Lebensbedingungen eine Umformung der Cinchonen bewirken, so dass alsbald die veränderten Pflanzen vorherrschen, bevor noch Bastardirung zur Geltung kam?

Unzweifelhaft stehen sich die Arten des Genus Cinchona, mag man nun 4 oder 30 derselben annehmen, ausserordentlich nahe, wie eben die Geschichte dieses Genus zeigt, indem Kuntze Bastarde erblickt, wo seine Vorgänger Arten aufgestellt hatten. Weddell z. B. hatte 31 Species echter Cinchonen (seine C. barbacoënsis und C. Chomeliana nicht gerechnet) und ungefähr 20 Unterarten angenommen, Kuntze dagegen beschränkt sich auf 4 Arten, denen er jedoch 40 Bastarde beigibt. Hätte letzterer sich darauf beschränkt, die Cinchonen auf 4 Arten zurückzuführen, so möchte man sich dieser Vereinfachung freuen, aber die Aufstellung so zahlreicher Bastarde schafft nicht eben grössere Klarheit. Die Abstammung derselben erscheint nicht zweifellos nachgewiesen, zwingende Gründe für die Ableitung dieser oder jener Cinchone von den angegebenen Eltern sind meist nicht ersichtlich. Es bleibt fraglich, ob es ein wesentlicher Gewinn ist, die 51 Weddell'schen Arten und Unterarten gegen die Kuntze'schen 44 Arten und Bastarde umzutauschen.

Zugegeben jedoch, dass die Entstehung der Formen, welchen Kuntze in Britisch Indien und auf Java begegnete, von ihm richtig erkannt worden, so ist doch von vornherein nicht einzusehen, dass die wild wachsenden südamericanischen Cinchonen nun gerade sammt und sonders mit den genannten Bastarden zusammenfallen sollen. Der Verfasser führt aber (p. 123) alle Cinchonen seiner Vorgänger auf die von ihm angenommenen Formen zurück und erklärt (p. 45) geradezu: „Andere Arten, Formen und Bastarde von Cinchona als in den Culturen Asiens gibt es auch in America nicht wildwachsend....." Allerdings gründet Kuntze diesen Ausspruch auf offenbar recht sorgfältige Vergleichung von zahlreichen Herbarium-Exemplaren, Beschreibungen und Abbildungen, es wird aber kaum zu bestreiten sein, dass selbst das reichste derartige Material für die Begründung des obigen Satzes unzureichend erachtet werden muss. Durch das Studium der ostindischen Culturen kam Kuntze zu sehr bemerkenswerthen Schlüssen; man darf daher annehmen, dass die Untersuchung der wildwachsenden Cinchonen ihm noch ganz andere Anschauungen verschafft haben würde. Schwerlich wäre daraus ein so glatter Parallelismus zwischen den von seinen Vorgängern in Südamerica gefundenen Arten und den von ihm erkannten Bastarden hervorgegangen.

Kuntze selbst übt übrigens strenge Kritik an dem Material, das wir seinen Vorgängern verdanken; aus seinen eigenen Worten (p. 45 bis 49) geht vielfach hervor, wie bestimmt er, gewiss mit Recht, die Unzulänglichkeit desselben erkannt hat. Trotzdem stützt er sich gerade nur darauf, da er die Cinchonen Südamericas nicht selbst an Ort und Stelle beobachtet hat. Nur bei Cinchona glandulifera Ruiz et Pavon behält er (p. 39) die Klarstellung der Zukunft vor.

Wie sehr Kuntze sich jedoch in seine Aufgabe vertieft hat, ergibt sich schon aus der Inhaltsübersicht, welche hier vorgeführt werden mag, weil der Verf. dieselbe eben so wenig gibt wie ein alphabetisches Register. Seine Schrift zerfällt in folgende 5 Abschnitte:

I. Cinchona-Studien auf Java im Jahr 1875. Species. Hybriden.

II. Cinchona-Studien im Himalaya, nämlich Mungpo, in den Vorbergen von Britisch Sikkim, im nordöstlichen Theile Indiens.

III. Literatur-Studien. Dieser Abschnitt enthält eine interessante Uebersicht der auf Cinchona bezüglichen Schriften von Brignoli p. 59), De Candolle (45), Howard (59. 79), Karsten (65), Klotzsch (50), Lambert (58), Miquel (69), Triana (70), Weddell (p. 50. 71).

IV. (und § 12 des Abschnittes V., p. 109) Pflanzengeographie der Cinchonen. Die Thatsachen, auf welche der Verfasser dieses Capitel zu stützen hatte, sind kaum schon als ausreichend zu erachten. Aus den Angaben Weddell's, Karsten's und der spanischen Botaniker leitet jedoch Kuntze den Satz ab, dass die beiden Cinchonen mit zartem, grossem, hellgrünem Blatte und flaschenförmigen Kapseln, nämlich C. Howardiana und C. Pavoniana, auf die näher am Aequator gelegenen Bezirke des Cinchonengebietes beschränkt seien. Cinchona Pahudiana und C. Weddelliana, die mit lederigen, kleineren und dunkleren Blättern versehenen Arten, hingegen bewohnen fast nur die kühleren Grenzbezirke Perus und Bolivias in grösserem Abstande, ungefähr 15° südl. Br. vom Aequator. Nördlich von letzterem, bis zu 10°, nimmt Kuntze so gut wie ausschliesslich Bastardformen an, z. B. die bisherigen Arten C. officinalis L. (nach dem Verfasser = Cinchona Pavoniani-Weddelliana O. Kuntze), C. lancifolia Mutis (= C. Howardiani-Weddelliana O. Kuntze) und C. cordifolia Mutis (= C. Howardiani-Pahudiana und C. Howardiana selbst). Um zu erklären, weshalb die Eltern dieser Bastarde nördlich vom Aequator fehlen, setzt Kuntze voraus, ihre Samen werden vom Winde nordwärts getragen und die dortigen klimatischen Verhältnisse seien den Bastarden günstiger, als den Stammarten. Einfacher wird man vermuthen dürfen, dass die Verbreitung von Cinchonensamen nordwärts erfolgreicher sein muss als nach dem Süden, weil die Cinchonen überhaupt nicht viel südlicher gedeihen als in den Grenzländern Perus und Bolivias; nach Norden steht ihnen ein viel grösserer Spielraum zur Verfügung. Indem die vorherrschenden Winde (ob auch Vögel?) die leichten Samen in jener Richtung fortschaffen, gerathen junge Cinchonen in ganz neue Lebensbedingungen, welche schon hinreichend sein mögen, um sie allmählich in dem Maasse umzuprägen, als sie nordwärts vordringen. Es ist nicht ersichtlich, warum hier gerade die Bastardirung die Hauptrolle spielen soll; Kuntze kommt zu dieser Hypothese durch die doppelte Erwägung, dass die 4 Hauptarten (C. Howardiana, C. Pahudiana, C. Pavoniana, C. Weddelliana) in Indien Bastarde geliefert haben und dass letztere völlige

Uebereinstimmung mit den Cinchonen des nördlichen Theiles der Cinchonenregion Südamericas zeigen. Diese höchst interessanten Schlussfolgerungen dürften denn doch keineswegs schon als erwiesen zu betrachten sein.

V. Zusammenfassung. — Welche Fülle anregender Thatsachen und Anschauungen dieser Abschnitt enthält, lehrt schon ein flüchtiger Blick auf die 14 einzelnen Paragraphen derselben:

§ 1. Wachsthumsbedingungen und Cultur. Hier wird hervorgehoben, dass der Chiningehalt der Rinden in allzu warmen Gegenden abnehme. — § 2. Hybridität. Sie soll in kältern Strichen häufiger vorkommen als in Tropenländern. Die Cinchonen sind dazu ganz besonders geneigt und Bastarde in diesem Genus häufiger als die Stammformen. Die wirklichen Beweise für die Entstehung von Cinchonahybriden finden sich auf S. 92, nämlich Wahrnehmungen der Botaniker und Gärtner der holländischen und englischen Pflanzungen in Indien. So zweifellos diese Thatsachen auch dastehen, so erscheint doch ihre Zahl immerhin noch gering im Verhältniss zu der entscheidenden Rolle, welche Kuntze der Bastardirung zuschreibt. Derselbe glaubt ferner (p. 27 und 93), dass die Hybriden um so reichlichere Mengen Chinin erzeugen, je mehr die Eigenart ihrer beiden (alkaloïdärmern??) Eltern in derselben erhalten bleibt. Er stellt geradezu das Gesetz auf: „Je länger die Blätter am Blüthenstand gestielt sind, je schmäler und je mehr das Blatt zugleich roth ist, je mehr die grösste Breite des Blattes zugleich über der Mitte liegt, je kleiner und je mehr gelblich weiss die Blumen und je kleiner, kugeliger die Kapseln zugleich sind — desto chininreicher ist die Rinde." Hierher zählt Kuntze besonders die bis 13 pC. Chinin liefernde sogenannte Cinchona Ledgeriana, nach seiner Auffassung eine Form seiner Cinchona Pavoniani-Weddelliana. — Die Erfahrung wird erst noch zeigen müssen, ob es der Cultur gelingt, diese gegenwärtig allerdings werthvollste aller Cinchonen in solcher Vorzüglichkeit festzuhalten. Es wäre äusserst merkwürdig, das eben angeführte Gesetz in Betreff des Chiningehaltes bestätigt zu sehen. Im Yearbook of Pharmacy 1877. 519 spricht sich Howard sehr gegen dasselbe aus und erblickt auch nirgends den leisesten Grund für die Annahme, dass C. Ledgeriana ein Bastard sei; er betrachtet sie als eine Varietät der Calisaya. Auch in meinen Augen erscheinen Abbildungen und Originalexemplare derselben aus Java in keiner greifbaren Weise von Calisaya abweichend. — § 3. Befruchtungserscheinungen. Die Blüthenzeit der Cinchonen dauert, wenigstens in Indien, den grösseren Theil des Jahres hindurch, so dass Früchte und Blüthen gleichzeitig vorhanden zu sein pflegen. Die Griffel der letztern sind wie bekannt bald aus der Corollenröhre herausragend, bald eingeschlossen, auch eine dritte Blüthenform mit fast sitzenden Narben und längern Staubblättern lässt sich beobachten. Während die Befruchtung anderer heterostyler Pflanzen gewöhnlich durch Insecten vermittelt wird, scheint dieses für die Cinchonen nicht zu gelten. Die Insecten besuchen vorzugsweise gleichartige Blumen, was also der Bastardbildung nicht eben günstig wäre. Diese wird im Gegentheil bei den Cinchonen durch die eben erwähnte Ungleichheit der Griffel und Staubfäden hervorgerufen, sofern Windbefruchtung eintritt. — In § 4, Phytophylaktische Eigenschaften, wird hervorgehoben, dass man in Indien die in ungeheurer Zahl ausgestreuten Samen doch nur in beschränkter Zahl ausschliesslich in vermodernden Baumstämmen keimend findet. — § 5. Unterscheidende Merkmale der Culturformen. Selbst die 4 vom Verfasser aufgestellten Arten sind nicht durch sehr

abweichende Merkmale verschieden, wie die obigen Diagnosen (p. 473 f.) ergeben. — § 6 ist der Cinchona Ledgeriana gewidmet. Sie zeigt die gelbliche, bauchige, kleine Corolle der C. Pavoniana und gleichzeitig die kugelige Fruchtform der C. Weddelliana. — § 7, Werthschätzung der Rinden, wendet sich an die Pharmacognosten, welche „jetzt durch die Erfahrungen in den asiatischen Culturen einsehen lernen müssen, dass alle ihre emsigen Arbeiten, namentlich das verzweifelte Studium der begleitenden Flechten und die mikroskopischen Rindenanalysen insofern zwecklos waren, als sie zur Bestimmung des Werthes einer Chinarinde dienen sollten". Dass nur die quantitative Analyse für die practische Beurtheilung der Rinde von Werth ist, versteht sich gewiss von selbst. — § 8. Fehlerquellen zur systematischen Beschreibung. Hierher gehören die durch das Trocknen hervorgerufenen Veränderungen, z. B. die Verfärbung, die Runzelung oder Furchung glatter Kapseln, die Einschrumpfung des Fruchtkelches und der Kapsel. Kuntze findet bei einzelnen Cinchonen das Blatt um so grösser, je kürzer der Stiel, ein bisher ganz allgemein übersehenes Ausnahmsverhältniss, das besonders auch von den Zeichnern stets vernachlässigt wurde. — § 9. Begrenzung des Genus. Der Verfasser hält als Hauptmerkmal mit Entschiedenheit fest, dass nur diejenigen Cinchoneen dem Genus Cinchona zuzutheilen sind, deren Kapseln von unten nach oben aufspringen, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Trennung der Kapselhälften leicht in entgegengesetzter Richtung herbeigeführt wird, wenn man die Pflanzen der Presse unterwirft. Kuntze schreibt (p. 77 und 104) den Cinchonen geruchlose, kleine Corollen von unreiner Färbung zu, den nahe verwandten Cascarilla-Arten hingegen grosse, wohlriechende, lebhaft gefärbte Blüthen. Sollte dieses richtig sein? Ich erinnere mich sehr bestimmt, 1867 von Weddell in Betreff des Geruches mündlich das Gegentheil gehört zu haben und in Howard's Gewächshaus überzeugte ich mich 1873 von dem feinen Wohlgeruche der Blüthen einiger echter Cinchonen, z. B. der von Howard als C. micrantha, C. officinalis und C. succirubra bezeichneten Arten. — § 10. Literatur, kurze massvolle Kritik einiger der wichtigsten neuen Schriften über die bisherige Systematik der Cinchonen, welche „im ganzen ein betrübendes Bild bietet". — § 11. Anwendung der Culturerfahrungen auf beschriebene wildwachsende americanische Arten. Die Herbarien enthalten nach Kuntze keine einzige Cinchona, welche nicht aus Ostindien bekannt wäre, wie schon oben p. 476 erwähnt. Pflanzen oder Beschreibungen, die sich diesem Satze nicht fügen, stellten sich jedesmal als zu Cascarilla gehörig heraus. So Cinchona hirsuta Ruiz et Pavon, C. Chomeliana Weddell (incl. C. barbacoënsis Karsten) und C. heterocarpa Karsten. — § 12 fällt mit Abschnitt IV zusammen. — § 13. Formalitäten zur Beschreibung. Auseinandersetzung der Grundsätze, nach denen der Verf. die Namen der Stammpflanzen zusammenfügt, um ihre Abkömmlinge zu bezeichnen, z. B. Cinchona Howardiani-Weddelliana ist die bisherige C. lancifolia Mutis, eine der Formen von C. Pavoniani-Weddelliana O. Kuntze findet der Verf. in der bisherigen C. scrobiculata Humboldt et Bonpl., C. Howardiani-Pahudiana cum Howardiana O. Kuntze wäre nach ihm eine durch Einwirkung von C. Howardiana auf den Bastard dieser Art mit C. Pahudiana entstandene Form = C. purpurea Ruiz et Pavon. — § 14 De speciebus hybridis. Ausführliche lateinische Diagnosen der 4 vom Verfasser angenommenen Arten und sämmtlicher Abkömmlinge. Die Behauptung, dass die Blüthen geruchlos seien, wird hier nicht wiederholt, dagegen angeführt, dass die Rinden chininhaltig seien. Durch Karsten wissen wir aber, dass dieses nicht immer der Fall ist

und vor mir liegen chininfreie Rinden, welche in ihrem Bau mit den chininhaltigen Rinden übereinstimmen. Es ist demnach ungenau, den Chiningehalt ihrer Rinden als ein Merkmal der Cinchonen in ihre Diagnose aufzunehmen.

Die Kuntze'sche „Cinchona" ist seit Weddell's Notes sur les Quinquinas 1870 (deutsch: Uebersicht der Cinchonen, Schaffhausen und Berlin 1871) die erste systematische Arbeit über diese Pflanzen. Die darin niedergelegten Ergebnisse, durch umfassende Beobachtung in der Natur selbst gewonnen und durch das Studium der meisten Herbarien und der Literatur vervollständigt, bieten höchst dankenswerthe Anregungen dar, welche den Weg zur Wahrheit ebnen. Der Verfasser hat sich ein bleibendes Verdienst erworben, auch wenn seine Leistung noch wesentliche Einschränkung erfahren sollte.

F. A. Flückiger.

Das Bier, seine Verfälschungen und die Mittel, solche nachzuweisen, von Dr. R. Stierlin. Apotheker und Cantonschemiker in Luzern. 2. Aufl. Bern 1878. E. Magron.

Das vorliegende Werkchen ist offenbar etwas rasch geschrieben. Sätze wie: „Die Würze bräunt sich und diese umgewandelten Eiweissstoffe etc.", sprechen nicht für eine sorgfältige Redaction. Auch dürften Geschichten, wie die von der Bierprobe des Grossvaters in einem für ein wissenschaftlich gebildetes Publikum berechneten Buche, besonders in der Art, in welcher sie erzählt werden, kaum am Platze sein.

Der Titel Zusammenstellung würde für das Buch besser passen, denn irgend welche neue Methoden oder Ansichten entwickelt der Verfasser nicht.

Die beigegebenen photographirten Abbildungen sind wenigstens in dem mir vorliegenden Exemplare nicht besonders, die Darstellung auf Tafel IV. 1. ist so verschwommen und undeutlich, dass kaum eine bestimmte Form zu erkennen ist.

Dresden, Juli 1878. Dr. *E. Geissler.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

10. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber das Verhalten von Rhodankalium zu einigen Chinaalkaloïden.

Von O. Hesse in Feuerbach.

Vor einigen Jahren theilte Schrage[1] eine Methode zur Unterscheidung einiger Chinaalkaloïde mit, welche sich auf das Verhalten der Salze dieser Substanzen zu Rhodankalium stützte. Das Cinchonidin blieb hierbei seltsamerweise unberücksichtigt, obwohl es damals in der Fabrikation und im Handel, allerdings unter dem Namen Chinidin, eine grössere Bedeutung hatte, als die von Schrage untersuchten Alkaloïde mit Ausnahme des Chinins. Da sich aber das Cinchonidin in chemischer Beziehung dem Chinin nähert, so war es denkbar, dass grade durch die Vernachlässigung dieses Alkaloïds die Brauchbarkeit der genannten Methode in Frage gestellt worden.

Dies bewog mich früher, die bezügliche Untersuchung mit Einschluss des Cinchonidins zu wiederholen, wobei ich allerdings zu dem Schlusse gelangte, dass die fragliche mikroskopische Probe im Allgemeinen nicht zu empfehlen sei und namentlich dann nicht befriedige, wenn es sich um eine Ermittelung von Chinidin beziehungsweise von Cinchonidin im Chinin handle.[2]

1) Archiv f. Pharmacie 205, 504; 213, 25.

2) Liebig's Annalen 181, 48.

Diesen Ausspruch halte ich heute noch aufrecht. Indess gebe ich jetzt zu, dass der Nachweis von Cinchonidin im Chinin bis zu einem gewissen Grade möglich ist, sobald man nicht allein die Qualität des sich ausscheidenden Rhodanats in Berücksichtigung zieht, wie Schrage und neuerdings auch Godeffroy [1] verlangt, sondern auch deren Quantität.

Ehe ich jedoch auf den Gegenstand näher eingehe, erlaube ich mir die Bedingungen anzugeben, welche bei der Ausführung dieser Methode behufs der Erzielung brauchbarer Resultate eingehalten werden müssen. Diese Bedingungen sind:

1) Das Rhodankalium ist in Form von wässriger, stets gleich concentrirter Lösung anzuwenden;

2) das einmal gewählte Mengenverhältniss zwischen Rhodankalium- und Alkaloïdlösung ist bei den ferneren Versuchen nach Thunlichkeit einzuhalten;

3) die Alkaloïdlösungen müssen die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Auflösungen der betreffenden Sulfate in Wasser sein;

4) die Beobachtung der Reaction ist so lange zu wiederholen, bis das Bild keine Aenderung mehr erleidet.

Was zunächst die Concentration der Rhodankaliumlösung anbetrifft, so empfiehlt sich das von Schrage angegebene Verhältniss zwischen Substanz und Lösungsmittel von 1 : 1, das auch ich im Folgenden beibehalten habe.

In Bezug des Punktes 3 sei angeführt, dass man eine gesättigte Sulfatlösung erhält, wenn man 1 Theil des betreffenden Sulfats mit 10 Theilen Wasser von 50—60° einige Minuten lang digerirt und nachdem die Masse die gewöhnliche Temperatur wieder angenommen hat, die Lösung abfiltrirt.

Die Lösung muss die Eigenschaft besitzen, dass sie gleichzeitig mit der mikroskopischen Probe für sich beobachtet, keine Krystalle abscheidet.

In Betreff des vierten Punktes kann mitgetheilt werden, dass in der Regel zur Beendigung des Versuchs die Zeit

---

1) Archiv f. Pharmacie 211, 520.

von wenigen Minuten genügt; nur in seltenen Fällen ist die Zeitdauer, welche die fragliche Reaction erfordert, etwas länger, bis zu einer Stunde und darüber.

Meine Untersuchung, über welche im Folgenden berichtet wird, erstreckt sich lediglich auf Chinin-, Cinchonidin-, Conchinin-, Cinchonin- und Homocinchonidinsulfat. Ich glaubte das letztere Sulfat mit in den Kreis dieser Untersuchungen aufzunehmen, weil dasselbe häufig dem Cinchonidinsulfat, bisweilen wohl auch dem Chininsulfat beigemengt ist. Dagegen habe ich auf das unlängst von Drygin[1] signalisirte neue Chinaalkaloïd, welches den Namen Cinchonichin erhielt und das bis zu 6 Procent im käuflichen Chininsulfat enthalten sein soll, nicht weiter Rücksicht genommen, da ich dasselbe für ein mangelhaft untersuchtes Cinchonidin halte.

Chininsulfat.

Meine Untersuchung wurde mit absolut reinem Chininsulfat ausgeführt. Ich glaube dies ganz besonders hervorheben zu sollen, weil das käufliche Sulfat je nach den landesüblichen Pharmacopöen nicht immer rein ist. So lässt beispielsweise die britische Pharmacopöe Chininsulfat für rein passiren, das bis zu etwa 20 Procent Cinchonidinsulfat[2] enthalten kann.

Es mag daher beigefügt werden, dass man die Abwesenheit der andern Chinaalkaloïde im Chininsulfat erkennt, wenn man 2 g. von diesem Salze mit dem 10fachen Gewichte Wasser von 50—60° kurze Zeit hindurch digerirt, die erkaltete und klar filtrirte Lösung nach dem Uebersättigen mit Aether ausschüttelt und die Aetherlösung langsam verdunsten lässt. War das Sulfat rein, so ist dann der Aetherrückstand vollständig amorph. (Vergl. auch die folgende Mittheilung).

Das reine unverwitterte Chininsulfat (mit $8H^2O$) löst sich bei 20° in etwa 600 Theilen Wasser, das Chininrhodanat

1) Pharm. Zeitung f. Russland 17, 452.

2) Pharmaceutical Journal and Transactions (3) 7, 924.

in 562 Thln. Wasser. Es ist also das Chinin in letzterer Verbindung etwas leichter in Wasser löslich als in Form von Sulfat. Hieraus würde nun folgen, dass das Sulfat nicht ohne Weiteres in Rhodanat übergeführt werden kann.

Wenn sich aber gleichwohl aus der Sulfatlösung durch Zufügen von etwas Rhodankaliumsolution Chininrhodanat abscheidet, so beruht dies auf dem Umstand, dass sich das Chininrhodanat in Rhodankaliumsolution (im Widerspruch mit Schrage's Angabe) schwerer löst, als in reinem Wasser. Je mehr man die Menge von Rhodankaliumlösung steigert, desto vollständiger wird das Chinin gefällt. Man erreicht sogar auf solche Weise bald den Punkt, bei welchem in der Lösung mit Ammoniak kein Chinin nachgewiesen werden kann.

Tritt andererseits dieser Einfluss des Rhodankaliums auf das Chininsalz immer mehr zurück, indem die Sulfatlösung vermehrt wird, so bleibt endlich die fragliche Reaction ganz aus.

Bei der mikroskopischen Probe nun, bei welcher gleiche Mengen von Rhodankalium- und Chininsulfatlösung in Anwendung gebracht wurden, findet man für den ersten Augenblick an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine äusserst unbedeutende Abscheidung von kleinen Tropfen, welche nach wenigen Minuten verschwinden, indem sich Nadeln bilden, die sich zu dichtstrahligen Sternen gruppiren. Die Anzahl dieser Krystallgruppen ist höchst gering.

Das Bild (Fig. I.), welches Godeffroy[1] bei reinem Chininsulfat beobachtet haben will, konnte ich bei wirklich reinem Chininsulfat nicht erhalten.

Cinchonidinsulfat.

Wenn zu 1 Ccm. der Sulfatlösung von gewöhnlicher Temperatur 1 Tropfen Rhodankaliumlösung gebracht wird, so trübt sich dieselbe milchig, indem sich das Cinchonidinrhodanat amorph abscheidet, welches sich aber bald in zarte concentrisch gruppirte Nadeln umsetzt. War die Sulfatlösung kochend

1) Archiv f. Pharmacie, Bd. 211, 517.

heiss, so erfolgt nach wenigen Minuten nach dem Zumischen von Rhodankaliumlösung eine schwache milchige Trübung derselben, welche alsbald verschwindet, indem sich solide Krystallnadeln bilden.

Das Cinchonidinrhodanat wird aus seiner wässrigen Lösung so vollständig durch einen Ueberschuss von Rhodankalium gefällt, dass alsdann die Lösung mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr giebt. Von einer Löslichkeit von Cinchonidinrhodanat in einem Ueberschuss von Rhodankaliumlösung, welche Schrage behauptet, kann daher keine Rede sein.

Was nun die mikroskopische Probe betrifft, so findet man bei Anwendung der erkalteten gesättigten Sulfatlösung für den ersten Augenblick eine reichliche Ausscheidung von kleinen Oeltröpfchen, die in dem Maasse verschwinden, als sich concentrisch gruppirte Nadeln bilden.

Homocinchonidinsulfat.

Die Erscheinungen bei diesem Sulfat bezüglich der in Rede stehenden Reaction sind nahezu dieselben wie bei dem Cinchonidinsulfat. Anscheinend vollzieht sich der Uebergang des Rhodanates aus der amorphen Form in die krystallisirte etwas rascher als wie bei dem vorigen Alkaloïde. Auch beobachtet man neben den sternförmigen Krystallgruppen noch isolirte Krystallnadeln.

Conchininsulfat.[1]

Das Conchininrhodanat löst sich, wie ich früher anführte, bei 20° in 1477 Theilen Wasser. Es ist daher bedeutend

---

1) Schrage nennt dieses Alkaloïd β-Chinidin, weil Kerner 1862 es so genannt habe und weil dessen Terminologie durch die Aufnahme der bekannten Chininprobe in unsere Pharmacopöe gewissermaassen legalisirt sei. Dem entsprechend müsste Schrage das, was er jetzt Cinchonidin nennt, eigentlich Chinidin nennen und nicht in confuser Weise die Bezeichnung β-Chinidin als gleichbedeutend mit Chinidin ansehen. Uebrigens mag daran erinnert werden, dass Kerner 1870 nicht nur den Namen β-Chinidin für das fragliche Alkaloïd aufgab und es nun

schwerer in Wasser löslich als irgend ein anderes Rhodanat der Chinabasen. Zudem geht es rasch aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand über, wesshalb die charakteristischen Formen desselben äusserst leicht erzielt werden.

Können sich nun die Krystalle dieses Rhodanates, welche, wenn aus verdünnter Lösung erhalten, platte sternförmig gruppirte Nadeln sind, nicht frei entwickeln, wie z. B. bei der fraglichen mikroskopischen Probe es der Fall ist, bei welcher sich dieselben zwischen zwei Glasplatten bilden müssen, so lagern sie sich dann häufig der Art an einander, dass nun dendritenförmige Gruppen von zum Theil sehr zierlicher Form entstehen. Bei mässig verdünnter Lösung entstehen neben diesen Gebilden allerdings auch sternförmig gruppirte platte Nadeln und bisweilen isolirte Prismen. Hin und wieder beobachtet man wohl auch längliche sechsseitige Blättchen, welche sich an die Zweigenden der dendritenförmigen Gebilde angelagert haben.

Cinchoninsulfat.

Rhodankalium erzeugt in der kalten gesättigten wässrigen Sulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur einen weissen käsigen Niederschlag, dagegen in der verdünnten mässig erwärmten Lösung hübsche Prismen und Blättchen. Letztere sind sechsseitig, meist länglich, erstere in der Regel vierseitig und an den Enden bald grad abgestumpft, bald zugeschärft. Die Fällung des Cinchonins aus der neutralen Sulfatlösung

---

ebenfalls Conchinin nannte, sondern auch den Wunsch aussprach, dass der Name Conchinin für dasselbe zur Vereinfachung und Verschärfung der Nomenclatur der Chinabasen acceptirt und beibehalten werden möchte. (Zeitschrift f. analytische Chemie 9, 139.)

Ich weiss zwar, dass der Name Conchinin Manchen ein Dorn im Auge ist und namentlich in Frankreich und England sofort mit „Quinidine“ anstatt mit „Conquinine“ übersetzt wird, doch glaube ich, dass sich auch in diesen Fällen allmählich ein besseres Verständniss für die betreffende Sache geltend machen wird.

durch einen kleinen Ueberschuss von Rhodankalium ist ebenso vollständig als wie in den vorgenannten Fällen; daher zeigt Ammoniak in der so behandelten Lösung kein Cinchonin mehr an.

Die betreffende mikroskopische Probe giebt nun zu erkennen, dass die Krystallgruppen des Cinchoninrhodanates im Grunde genommen, denselben Entwickelungsgang durchzumachen haben, wie jene des Conchininrhodanates. Allein der Umstand, dass das Cinchoninrhodanat etwas löslicher ist, als das andere erwähnte Salz, dürfte wohl die Ursache sein, dass sich die Krystalle des ersteren Salzes besser entwickeln können als bei dem Conchinin. Dem entsprechend entstehen grössere Krystallindividuen. An diese lagern sich hierauf nicht selten andere Krystalle in gewissen Richtungen an, so dass alsdann dendritenförmige Gebilde entstehen.

Ausser diesen mannichfaltig gestalteten Gruppirungen beobachtet man auch fächerartige Krystallgruppen und vereinzelte Prismen.

Man hat die bei Cinchonin erhaltenen Gruppen mit den Formen von Equisetum, Grasfeldern (Wiesen), treppenartig gezackten Schiefergebilden und Hirschgeweihen verglichen, doch vermag ich derartigen Vergleichen keinen besonderen Werth zu erkennen.

In Bezug dieser mikroskopischen Probe behauptet nun Godeffroy, dass dieselbe jede Verfälschung oder Verunreinigung dieser Chinasulfate durch die verschiedenen Krystallgestalten erkennen lasse, während Schrage in ihr nur eine subsidiär sehr brauchbare Reaction erkennt, deren Verständniss ihm besondere Schwierigkeiten bereitet zu haben scheint. Der Grund für den letzteren Fall dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass sich die obengenannten Sulfate in ihrer Mischung bisweilen anders verhalten als für sich allein.

So giebt die fragliche Methode nach meinen Untersuchungen eine Beimengung von 10 Procent Cinchoninsulfat im Conchininsulfat, oder umgekehrt, bei Einhaltung der Lösung

von 1 : 10 nicht mehr an, indem sich unter diesen Umständen sternförmig gruppirte Nadeln bilden, die ebensowohl dem Cinchonin- wie dem Conchininsalz angehören können.

Besser gestaltet sich allerdings das Resultat, wenn es sich darum handelt, in den nach rechts drehenden Alkaloïden einen Gehalt an Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat, oder umgekehrt, nachzuweisen.

Wird beispielsweise ein Cinchoninsulfat mit einer Beimengung von 10 Procent Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat angewendet, so beobachtet man anfänglich unter dem Mikroskop reichliche Bildung von einzelnen oder auch dendritenförmig an einander gelagerten Prismen am Cinchoninrhodanat. Hierauf entstehen aber concentrisch gruppirte zarte Nadeln, welche dem Cinchonidin- und Homocinchonidinsalz angehören.

Indessen lassen sich beide Sulfate im Cinchoninsulfat nicht mehr nachweisen, sobald sie davon 5 Procent und weniger ausmachen.

Ebenso versagt diese Probe in dem Fall, sobald es sich um den Nachweis mittelst derselben von Chinin im Cinchoninsulfat handelt.

Ferner versagt diese Probe, wenn in einem Conchininsulfat ein etwaiger Chiningehalt nachgewiesen werden soll. Das einzige Merkmal, das in diesem Fall auf einen Chiningehalt deuten würde, könnte vielleicht darin bestehen, dass sich das Conchininrhodanat unter diesen Umständen zum Theil in warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet.

Jedoch muss beigefügt werden, dass sehr kleine Beimengungen von Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat ähnliche Erscheinungen hervorrufen.

Im Falle, dass der Gehalt des Conchininsulfats an den letztern Sulfaten auf 3 Procent steigt, so kommen neben den warzenförmigen und den eigentlichen dendritenförmigen Krystallaggregaten des Conchininrhodanats nach einiger Zeit dicht strahlige Krystallgruppen zum Vorschein, welche den Rhodanaten der genannten linksdrehenden Alkaloïden zugehören.

Handelt es endlich darum, die Qualität von Chininsulfat mittelst der fraglichen Probe zu ermitteln, so kommt uns dabei die geringe Löslichkeit desselben in kaltem Wasser sehr zu statten.

Ganz besonders empfindlich zeigt sich dann die mikroskopische Prüfung gegen die Beimischung von Conchinin- und Cinchoninsulfat. Enthält z. B. das Chininsalz 1 Procent Conchininsulfat, so bilden sich alsbald warzenförmige Krystallaggregate von Conchininrhodanat und später einige Krystallgruppen von Chininrhodanat. Bei einem Gehalt von 2 Proc. Conchininsalz beobachtet man sofort die dendritenförmigen Gebilde des Conchininrhodanats.

Ingleichen werden bei Chininsulfat, das 1 Procent Cinchoninsulfat enthält, sofort vereinzelte, zum Theil gekrümmte Prismen erhalten, dann wohl auch einige Krystallsterne, bis sich endlich die dem Chininsalz angehörigen Krystallgruppen bilden.

Wesentlich anders gestaltet sich aber die Sache, wenn dem Chininsalz Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat beigemischt ist. Nach dem, was ich bei den bezüglichen reinen Sulfaten beobachtet hatte, war zu erwarten, dass für den Fall, dass die Beimengung 2 Procent betrage, eine reichliche Krystallisation stattfinde. Dies ist nun nicht der Fall, indem nemlich die Krystallbildung durch die Beimengung der genannten Art nicht nur verzögert, sondern innerhalb gewisser Grenzen sogar ganz aufgehoben wird. Bei einer solchen Beimengung, die selbst bis auf 3 Procent ansteigen kann, werden Reactionsbilder erhalten, welche vollkommen dem Bilde I gleichen, welche Godeffroy[1] mit reinem (?) Chininsulfat erzielt hat.

Erreicht die Beimengung der fraglichen Art die Höhe von 5 Procent, so beobachtet man für den ersten Augenblick zwar auch eine reichliche Abscheidung von kleinen Tröpfchen, allein von diesem Procentsatz ab erfolgt die Krystallisation der Rhodanate rasch.

---

1) Archiv f. Pharmacie, 11, 517.

Daraus würde nun folgen, dass mittelst der in Rede stehenden Probe im Chininsulfat eine Beimengung von mindestens 1 Procent Cinchonin- und Conchininsulfat und 5 Procent Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat nachgewiesen werden kann, vorausgesetzt, dass die Sulfatlösung in der von mir oben näher bezeichneten Weise erhalten wurde.

Stellt man sich aber die betreffende Lösung in anderer Art dar, sei es nun nach der Vorschrift von Schrage oder der von Kerner, so leidet damit die Empfindlichkeit der fraglichen Probe, welcher ich, beiläufig bemerkt, einen practischen Werth nicht zuerkennen kann.

Chininprobe.

Von Demselben.

Die vorstehende Mittheilung bestimmt mich, eine Probe bekannt zu geben, nach welcher ich seit einigen Monaten ausschliesslich das Chininsulfat untersuche und welche ich auch nach geeigneter Modification derselben zur Untersuchung anderer Chininsalze anwende. In letzterer Beziehung verweise ich auf die weiter unten angeführte Prüfung von salzsaurem Chinin.

Meine Chininprobe gründet sich auf die folgenden zwei Thatsachen, nemlich:

1) dass Wasser von 50—60° Chininsulfat spärlich, die andern Sulfate aber leicht löst, ohne dass dabei Zersetzung (Abscheidung von Alkaloïd) derselben stattfindet;

2) dass, wenn die erkaltete Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Aether ausgeschüttelt wird, welche hinreicht, um das vorhandene Chinin zu lösen, diese Menge nicht hinreicht, die anderen Alkaloïde zu lösen, sobald deren Quantität gewisse Grenzwerthe überschreitet.

Zur Ausführung der Probe bediene ich mich eines sogenannten Präparatenglases, von mir der Kürze wegen Chi-

ninometer genannt, welches in beistehender Figur in natürlicher Grösse abgebildet ist. Dieses Glas hat im Lichten einen Durchmesser von 10—11 mm. und eine Höhe von 120 mm., Dimensionen, die sich practisch bewährt haben. Es trägt die Marken B und C, wovon die Marke B den Raum A — B = 5 cm. abgrenzt. Andernseits umfasst B — C den Raum von einem Cubikcentimeter.

Das fragliche Chininsulfat wird nun in einem etwas weiten Probirglase mit der unten näher bezeichneten Menge Wasser von 50—60° geschüttelt, dann das Glas zum Erkalten der Mischung auf 10 Minuten bei Seite gestellt, hierauf der Inhalt des Glases nach vorherigem Umschütteln desselben (um einem plötzlichen Hervordringen der Masse aus dem Glase vorzubeugen) auf ein kleines Filter (Durchmesser desselben ca. 60 mm.) gebracht und die Lösung sofort in das Chininometer bis zur Marke B hineinfiltrirt. Alsdann wird auf die Chininsalzlösung bis zur Marke C, also genau 1 cm., Aether geschichtet und werden ausserdem noch 5 Tropfen Salmiakgeist hinzugebracht. Das Chininometer wird nun mit dem Kork verschlossen und einige Male sanft geschüttelt. Das Ammoniak macht hierbei die Alkaloïde frei, welche an Aether übergehen, der sich mit diesen beladen schliesslich auf die Oberfläche der wässrigen Salzlösung begiebt. Beobachtet man nun diese Aetherschicht nach bestimmten Zeitintervallen mit der Loupe, so lässt sich dann leicht die Qualität des angewandten Chininsalzes erkennen.

C

B

A

Bezüglich des Aethers und Salmiakgeistes mag angeführt werden, dass beide Flüssigkeiten genügen, wie sie in den Apotheken vorräthig gehalten werden. Als Versuchstemperatur bezeichne ich die gewöhnliche Zimmertemperatur.

Besondere Geschicklichkeit in der Ausführung verlangt die Probe nicht; dabei ist aber das Resultat zuverlässig und lässt sich durch etwaige Geschicklichkeit des Experimentirenden, wie bei gewissen andern Chininproben, in keiner Weise strecken.

Meine Probe lautet nun wie folgt:

0,5 Gramm Chininsulfat wird in 10 ccm. heisses (50—60° C.) Wasser, das sich in einem Probirglase befindet, eingetragen und die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt. Nach 10 Minuten werden 5 ccm. von der erkalteten klar filtrirten Lösung im Chininometer mit 1 ccm. Aether überschichtet und hierzu noch 5 Tropfen Ammoniakliquor gegeben. Das Chininometer wird nun verkorkt, einige Male sanft geschüttelt und dann auf zwei Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit darf die auf der wässrigen Lösung schwimmende Aetherschicht mittelst der Loupe keine Krystalle erkennen lassen.

In dem letztern Falle ist das Chininsulfat genügend rein, allein es kann dann immer noch bis zu 0,25 pC. Cinchoninsulfat, 0,5 pC. Conchininsulfat und gegen 1 pC. Homocinchonidin- und Cinchonidinsulfat enthalten, auf deren Erkennung wir bei dieser Vorschrift verzichten müssen. Wenn dagegen mehr von diesen Alkaloïdsalzen vorhanden ist, so scheiden sich dann Krystalle in der Aetherschicht ab und zwar sprechen körnige Krystalle für die Anwesenheit von Homocinchonidin oder Cinchonidin, concentrisch gruppirte Nadeln für Cinchonin oder Conchinin.

Beträgt der Gehalt des Chininsulfats an Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat drei Procent und darüber, wie beiläufig bemerkt nicht selten der Fall ist, so scheidet sich unmittelbar nach dem Schütteln oder höchstens drei Minuten darauf in der Aetherschicht eine körnige Krystallisation ab. Tritt diese Krystallbildung erst nach etwa 10 Minuten ein, so darf hieraus geschlossen werden, dass das Präparat rund 2 Procent Beimengung enthält. Bei 1 Procent Beimischung

dieses Sulfats ist die Aetherlösung nach 2 Stunden noch frei von Krystallen; allein nach 12 Stunden bemerkt man ebenfalls einige Krystalle von Cinchonidin beziehungsweise Homocinchonidin.

Hat die Aetherlösung auch nach 12 Stunden keine Krystalle abgeschieden, so ist dies als Beweis dafür anzusehen, dass das fragliche Chininsulfat weniger als 1 Procent Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat enthält.

Will man sehen, ob überhaupt diese letzteren Sulfate (oder eins derselben) zugegen seien, so hat man nur nöthig, den Kork zu lockern oder ihn lose auf das Chininometer zu legen, so dass jetzt der Aether langsam verdunsten kann Bei 0,5 Procent Beimengung von Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat erhält man dann noch einen deutlich krystallinischen Rückstand, bei Spuren davon wenige Krystalle in der amorphen Masse, die Chinin ist, eingebettet und bei völliger Abwesenheit derselben einen durchgehends amorphen Rückstand.

Beträgt ferner der Gehalt des Chininsulfats an Cinchoninsulfat 0,5 Procent, so scheidet die Aetherlösung nach dem Schütteln sofort Cinchonin ab, ebenso Conchinin, wenn 1 Procent Conchininsalz vorhanden ist.

Die Eigenschaften des Chininsulfates sind nun derart, dass eine Beimengung der letzteren Sulfate in Folge der Fabrikation nicht wohl möglich ist. Falls sie sich aber doch im Chininsulfat vorfinden, so würde dieser Umstand mit grösster Wahrscheinlichkeit auf eine Verfälschung dieses Salzes schliessen lassen.

Anders verhält es sich in dieser Beziehung mit dem Vorkommen von Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat im Chininsalz. Denn obgleich sich die beiden ersteren Salze im Wasser sehr leicht lösen, so krystallisiren sie doch mit Chininsulfat zusammen oder folgen dem Chininsulfat in sonstiger Weise, so dass eine wiederholte Krystallisation des Letzteren erforderlich ist, um es von diesen Beimengungen ganz frei zu erhalten. In dieser Beziehung habe ich früher[1] schon

1) Liebig's Annalen, 166, 225.

gezeigt, dass Chininsulfat, welches die Kerner'sche Probe hält, nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser vollständig rein erhalten wird.

Wenn nun auch nicht das Verlangen gestellt wird, dass das Chininsulfat absolut chemisch rein sei, so habe ich doch bemerkt, dass sehr viel Chininsulfat in den Handel kommt, das für chemisch rein gelten kann. Der Fabrikant ist also in der Lage ein reines Präparat zu liefern und zwar für den Fall, dass geeignete Chinarinden in genügender Menge vorhanden sind. Meine anhaltende Beobachtung über diesen Gegenstand hat aber gelehrt, dass dieser Fall nicht immer statthat, indem der Fabrikant bisweilen auf Chinarinden angewiesen ist, welche reichlich Cinchonidin enthalten und dass dann das Präparat bei sorgfältiger Fabrikation bis zu etwa 1 Procent Cinchonidinsulfat beziehungsweise Homocinchonidinsulfat enthalten kann.

Um daher meine Proben für alle Fälle brauchbar zu machen, habe ich vorgeschrieben, dass die Beobachtung der Aetherlösung erst zwei Stunden nach dem bezüglichen Ausschütteln vorgenommen werde.

Da nun meine Chininprobe trotz dieser Concession bei ihrer leichten Handhabung an Präcision alle Chininproben, welche bisher beschrieben wurden, übertrifft, so ist sie deshalb geeignet, den Apotheker, Droguisten etc. beim Einkaufe von Chininsulfat vor Uebervortheilung zu schützen. Sie macht namentlich auch die zahlreichen Atteste entbehrlich, welche bisweilen dem Chininsulfat beigegeben sind und dessen Reinheit beweisen sollen, in Wirklichkeit aber nichts beweisen.

Chininhydrochlorat.

Bei dem salzsauren Chinin ist eine Verunreinigung und Verfälschung mit salzsaurem Cinchonidin und Homocinchonidin weniger leicht zu befürchten, als wie eine solche durch Conchininhydrochlorat und namentlich Cinchoninsalz. Diese eventuellen Beimengungen findet man jedoch leicht, wenn man die Prüfung des fraglichen Salzes wie folgt vornimmt:

0,5 Gramm Chininhydrochlorat wird mit 0,25 g.

krystallisirtem schwefelsaurem Natrium (Glaubersalz) zusammen in 10 ccm. heisses (ca. 60° C.) Wasser, das sich in einem Probirglase befindet, eingetragen, die Masse tüchtig umgeschüttelt und im Weiteren wie bei Chininsulfat verfahren.

Das Resultat ist genau so scharf wie bei Chininsulfat.

Bezüglich der Temperatur des Wassers ist es zweckmässig, dieselbe möglichst bei 60° C. oder eher noch um ein geringes höher zu halten, weil sich dann das durch Wechselzersetzung entstehende Chininsulfat in längeren Krystallen ausscheidet, in Folge dessen die spätere Filtration leicht von statten geht.

Conchininprobe.

Von Demselben.

Das Conchininsulfat wird seit einigen Jahren chemisch rein in den Handel gebracht, namentlich von Deutschland aus; allein es wird ihm in manchen Gegenden bisweilen Chinidinsulfat unterstellt, worunter bekanntlich verschiedene Substanzen verstanden werden, ganz gleich, ob diese Gegenden in England, Frankreich oder sonst wo gelegen sind.

Ich habe nun früher[1] eine Methode zur Prüfung des Conchininsulfats angegeben, nach welcher sich schon Spuren anderer Chinaalkaloïde in diesem Salze nachweisen lassen. Leider scheint diese ganz vorzügliche Probe die verdiente Beachtung nicht gefunden zu haben, wenigstens geht dies aus einer neueren Mittheilung über diesen Gegenstand hervor.[2] Ich sah mich deshalb veranlasst, darauf unlängst zurückzukommen.[3]

Ich glaube nun auch im Interesse vieler Leser dieses Archivs zu handeln, wenn ich die bezügliche Vorschrift zur

---

1) Liebig's Annalen, 176, 322.

2) Pharm. Journ. et Transact. (3) 8, 745.

3) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 11, 1162.

Prüfung des Conchininsulfats, welche ich jetzt in möglichster Uebereinstimmung mit meiner Chininprobe gebracht habe, hierorts ebenfalls mittheile. Sie lautet:

> 0,5 g. Conchininsulfat wird zusammen mit 0,5 g. reinem Jodkalium in 10 ccm. heisses (ca. 60° C.) Wasser, das sich in einem Probirglase befindet, eingetragen und die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt. Nach einer Stunde wird filtrirt und das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniakliquor vermischt, wobei keine Trübung entstehen darf.

Ueber die mikroskopische Beschaffenheit und den Schwefelgehalt des Bernsteins.[1]

Von Otto Helm, Danzig.

Die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins mit Beziehung auf seine Entstehungsgeschichte bietet dem Naturforscher nicht minderes Interesse dar, als die in diesem fossilen Harze zahlreich auf uns gekommenen vegetabilischen und animalischen Einschlüsse, welche ein so wunderbar lebensfrisches und gestaltenreiches Bild aus der Urzeit unsers Planeten darstellen, wie es in keinem andern Minerale zu finden ist.

In ersterer Beziehung will ich hier zwei Momente kurz besprechen, welche noch nicht genügend erörtert, resp. welche bis dahin noch nicht berücksichtigt wurden; es sind diese das mikroskopische Aussehen des Bernsteins und sein Gehalt an Schwefel.

Klarer gelber Bernstein zeigt, unter dem Mikroskope besehen, nichts bemerkenswerthes, dagegen sind in Dünnschliffen oder Schabstückchen des trübe oder weiss aussehenden Bernsteins bei 200 bis 500 facher Vergrösserung mehr

---

1) Aus den Verhandlungen der Naturforsch. Gesellschaft zu Danzig, Januar und October 1878.

oder minder dicht aneinander liegende runde geschlossene Blasenräume von verschiedener Grösse wahrnehmbar. Der so geschätzte milchweiss aussehende Bernstein besitzt die feinsten Blasenräume, der sogenannte kunstfarbene ebenfalls sehr feine und gedrängt stehende, der undurchsichtige weingelbe besitzt weitergestaltete Bläschen, der knochenfarbige noch weitere und eine leichte Qualität des letzteren bietet dem Gesichtsfelde den Anblick von einer seifenschaumähnlichen Masse dar. Wird derartiger mit Blasenräumen versehener Bernstein frisch aus der See genommen oder nachdem er wochenlang im Wasser gelegen hat, gut abgetrocknet, gewogen und dann längere Zeit einer etwas erhöhten Temperatur ausgesetzt, so verliert er an Gewicht, woraus gefolgert werden muss, dass die erwähnten Bläschen mit Feuchtigkeit angefüllt waren, die dem Bernstein entweder ursprünglich innewohnte, oder später hineindiffundirte und welche durch die angewandte Wärme allmählich verdunstete. Durchsichtiger Bernstein, welcher keine Blasenräume besitzt, ebenso behandelt, verliert nichts oder nur ein Minimum von seinem Gewichte. Oefters kommen in diesen durchsichtigen klaren Bernsteinen grössere Hohlräume, mit einer klaren Flüssigkeit gefüllt, vor, welche nicht die geringste Verbindung mit der Aussenwelt erkennen lassen; ich beobachtete, dass das darin enthaltene Wasser nach jahrelangem Liegen an trockner Luft bedeutend abgenommen hatte und statt seiner Luft hineingetreten war. Das Wasser ist somit im Stande, die scheinbar undurchdringliche Harzmasse des Bernsteins zu durchziehen. Ein anderer Beweis von dieser Durchdringbarkeit des Bernsteins vom Wasser ist die Thatsache, dass Insecteneinschlüsse im Bernstein, wenn sie geöffnet werden, nichts weiter enthalten, als wenige in einem trocknen Hohlraume enthaltene Körnchen Asche, Chitingerüst oder anderes Ueberbleibsel, während alle Feuchtigkeit des einst lebenden Thieres durch den Bernstein hindurch verdunstete und statt ihrer Luft hineindiffundirte. Bleibt ein derartiger Hohlraum nun lange Zeit wieder unter Wasser liegen, so vollzieht sich ein umgekehrter Process; allmählich entweicht die Luft wieder

aus dem Hohlraume und Wasser dringt hinein; ich besitze einige in Bernstein eingeschlossene Insecten, in deren verwesten Leibern jetzt klare Wassertropfen mit kleiner Luftblase liegen, die Räume besitzen nicht die geringste sichtbare Verbindung mit der Aussenwelt.

Die erwähnte permeable Natur des Bernsteins erleichtert es, sich richtige Vorstellungen zu bilden, auf welche Weise der Umbildungsprocess, den das Harz des Bernsteinbaumes nach seiner Entstehung erlitten, seine Fossilisation, einst vor sich gegangen ist, denn dieser Umbildungsprocess setzt nicht allein ein Heraustreten von Stoffen, sondern auch ein Hineintreten voraus. Es ist höchst wahrscheinlich, dass hierbei Schwefelverbindungen gasiger oder flüssiger Natur eine bemerkenswerthe Rolle gespielt haben, denn wir finden den Schwefel nicht allein an Eisen gebunden als glänzende Schicht oder Krystalle von zweifach Schwefeleisen auf der Oberfläche oder in den feinen Sprüngen des Bernsteins eingelagert, sondern auch in Verbindung mit organischer Materie in nicht unerheblicher Menge in der Substanz des Bernsteins selbst.

Auf diesen Gehalt von Schwefel im Bernstein machte im Jahre 1864 bereits Baudrimont (vide Cannst. Jahresber. 1865, I, pag. 121) aufmerksam; er wies ihn durch einen mit Bleizucker getränkten Papierstreifen im Dampfe des erhitzten Bernsteins nach und vermuthete, dass dieser Schwefelgehalt eine chemische Verbindung mit der organischen Substanz eingegangen sei, weil der Schwefelwasserstoff neben andern gasigen Producten erst dann auftrat, wenn der Bernstein sich anfing zu zersetzen. Ich konnte seiner Zeit dies Experiment nicht bestätigt finden und sprach solches in einem Aufsatze über Bernstein im Septemberhefte 1877 des Archivs der Pharmacie aus. Nach dieser Zeit habe ich mich jedoch eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt und bin zu der Ueberzeugung gekommen, dass aller Bernstein der Ostseeländer, so wie andere dort vorkommende fossile Harze kleine Mengen Schwefel, an organische Substanz gebunden, enthalten.

Wird fein zerstossener Bernstein mit kaustischer Natronlösung in einer Retorte erhitzt, so entweicht anfangs ein mit

ätherischem Oele geschwängertes Wasser, dann ätherisches Oel und endlich bei fortgesetztem Erhitzen des Abdampfrückstandes neben andern gasigen Zersetzungsproducten des Bernsteins auch Schwefelwasserstoffgas, welches leicht aufgefangen und nachgewiesen werden kann. Der grösste Theil des Schwefels bleibt jedoch in der Retorte an Natron gebunden zurück; leicht geglüht und mit Säure zersetzt, entweicht auch dieser als Schwefelwasserstoff. Auf diese Weise kann der organisch gebundene Schwefel von dem zu Schwefelsäure oxydirten, welcher ebenfalls in kleinen Mengen im Bernstein enthalten ist, getrennt und quantitativ bestimmt werden.

Genauer gelingt diese Bestimmung, wenn der Bernstein mit reiner Salpetersäure von 1,34 specifischem Gewicht längere Zeit erwärmt und durch Zusatz kleiner Dosen chlorsauren Kalis zerstört wird. Um auch die letzten noch nicht oxydirten Antheile von Schwefel in Schwefelsäure überzuführen, wird das erhaltene Gemisch mit reinem kohlensaurem Natron gesättigt, dann noch ein guter Ueberschuss des letzteren zugesetzt, abgedampft und verglüht. In dem Glührückstande ist aller im Bernstein enthaltene Schwefel als schwefelsaures Natron enthalten und kann auf geeignete Weise quantitativ ermittelt werden. Von der erhaltenen Quantität Schwefelsäure muss selbstverständlich die in der Asche desselben Bernsteins enthaltene allerdings sehr kleine Menge Schwefelsäure in Abzug kommen.

Ich habe auf diese Weise den organisch gebundenen Schwefel mehrerer Bernsteinsorten quantitativ ermittelt, er betrug:

0,26 Proc. in einem klaren gelblichweissen Stücke,
0,38 Proc. in einem dunkler aussehenden Stücke,
0,42 Proc. in hellgelben Bernsteinschlauben, so nennt man den schiefrig auf Baumzweigen geflossenen Bernstein,
0,34 Proc. in knochenfarbigem Bernstein,
0,27 Proc. in der braunrothen Verwitterungsschicht des letzteren.

Bei der Prüfung, an welchem Theile des Harzes der Schwefel gebunden war, ergab die Untersuchung, dass in die

alkoholische und ätherische Lösung nur sehr geringe Antheile übergegangen waren, der grösste Theil des Schwefels war in dem unlöslichen Bitumen verblieben und konnte daraus durch alkoholische Kalilösung aufgelöst werden. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins geht der Schwefel in das Destillat über, das rohe Bernsteinöl enthält denselben; er ist darin leicht nachzuweisen, indem einige Tropfen des Oeles mit alkoholischer Kalilösung vermischt, das Gemisch abgedampft und in einem bedeckten Tiegel verglüht wird. In dem Glührückstande ist Schwefelkalium enthalten. Wird das rohe Bernsteinöl mit Wasser destillirt, um das Oleum Succini rectificatum daraus zu gewinnen, so geht keine Schwefelverbindung über, sondern bleibt bei dieser Temperatur im Retortenrückstande, das rectificirte Oel ist schwefelfrei.

Ich halte es im hohen Grade für wahrscheinlich, dass der bezeichnete Schwefelgehalt dem Bernsteinharze nicht ursprünglich innegewohnt hat, sondern dass ihm derselbe erst durch die grossen Umbildungs- und Umwandlungsprocesse eingefügt wurde, den die Tertiärzeit mit allem, was damals die Erdoberfläche ausmachte, vornahm. Ich werde die Gründe, welche dafür sprechen, demnächst anführen. Vorher will ich nur noch erwähnen, dass, nachdem diese Umwälzungsprocesse ihr Ende erreicht und wieder ruhigere Entwickelung auf der Erde eintrat, auch der Bernstein, wie jedes andere Naturproduct dem stetig und ganz allmählich zernagenden Einflusse der Atmosphäre, des Wassers und chemischer Agentien ausgesetzt blieb. Der Bernstein verwittert langsam von seiner Oberfläche aus, der Schwefel oxydirt sich dabei theilweise zu Schwefelsäure und tritt als solche aus dem Harze wieder hinaus, um im Kreislaufe des Lebens neue Verbindungen einzugehen. Durch chemische Reagentien ist in der Verwitterungsschicht des Bernsteins die Schwefelsäure leicht nachzuweisen. Auch der saure Geschmack, welchen gewisse Bernsteinsorten besitzen, namentlich die weissen porösen, in welche die Luft leichter hineindringen kann, rührt von gebildeter Schwefelsäure her, die in den Hohlräumchen Aufenthalt nimmt.

Die Bernsteinhändler verstehen es, diese kleinen Hohlräume in wolkig und unklar aussehendem Bernstein zu schliessen und denselben dadurch zu klären. Sie erhitzen denselben nämlich längere Zeit in kochendheissem Oele, dadurch ziehen sich die Hohlräumchen zusammen und pressen ihren Inhalt in das Oel aus; der Wassergehalt verdampft, dagegen bleiben einige organische Bestandtheile, ferner Kalkerde, Schwefelsäure, Eisen, kleine Mengen Phosphorsäure im Oele und setzten sich darin zu Boden; sie können auf geeignete Weise getrennt und chemisch nachgewiesen werden. Der Bernstein wird durch diese Operation specifisch schwerer, völlig durchsichtig und ist mit unzähligen fischschuppenartigen Sprüngen durchsetzt, die seinen Zusammenhang jedoch kaum beeinträchtigen, ihm aber ein überraschendes und glänzendes Aussehen geben. Die im Handel vorkommenden sogenannten Braunschweiger Corallen sind auf diese Weise gefertigt.

Ich komme jetzt auf die Erwägung zurück, in welchem Zusammenhange der Schwefelgehalt des Bernsteins mit seiner Fossilisation steht. Ich nehme vorweg nicht an, dass derselbe schon in dem ursprünglichen Harze als mit der organischen Substanz verbunden enthalten war, denn einmal befindet sich in den heute vorkommenden Hartharzen der Schwefel nicht in dieser Form, von welchem Umstande ich mich noch durch Prüfung mehrerer selbst überzeugte; anderseits ist auch in allen andern mit dem Bernstein zugleich in den Ostseeländern vorkommenden, aber von ihm durchaus verschiedenen Mineralien aus der Retinalithgruppe, Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz enthalten. Ich werde diese Mineralien später anführen. Es bleiben somit für die Entstehungsart dieses Schwefels zwei Annahmen, einmal die, dass derselbe durch Reduction schwefelsaurer Salze im Innern des Harzes entstanden ist, oder dass er durch äussere Einwirkungen erst in die Substanz des Harzes eingefügt wurde.

In dem ersteren Falle würde angenommen werden müssen, dass die Reduction durch den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanz des Bernsteins selbst bewirkt worden sei; es würden sich ein Schwefelmetall, Kohlensäure

und Wasser gebildet haben; erstere müssten sich nun wieder in der Weise zersetzt und getrennt haben, dass eine organische Schwefelverbindung entstand, die in dem Harze verblieb, während das Metall sich als kohlensaures Salz daraus entfernte. Diese Annahme erscheint eine sehr gezwungene, auch würde das Harz durch die erlittenen Verluste gewiss eine tief eingreifende Structur resp. Formveränderung erlitten haben, während es heute thatsächlich so wohlerhalten mit seinen feinsten Ecken, Kanten und Abdrücken, mit seinen wunderbar erhaltenen Einschlüssen vor uns liegt, als wäre es erst gestern aus dem Baume geflossen. Es bietet deshalb die zweite Annahme eine viel einfachere und wahrscheinlichere Lösung dar. Ich stelle mir die Einwirkung von aussen als einen chemischen Substitutionsprocess vor, hervorgerufen durch Schwefelwasserstoff oder eine andere leicht zersetzbare Schwefelverbindung, welche allmählich und während langer Zeiträume bis tief in das Innere des Bernsteinharzes drang, dort Zersetzung erlitt und auf diese Weise wirksam bei der Fossilisation thätig war. Ich nehme an, dass es Schwefelwasserstoff war; so würde der darin enthaltene Schwefel direct in die organische Substanz statt eines Aequivalents Sauerstoff eingetreten sein, während letzterer sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser vereinigte und das Bernsteinharz verliess. Die Annahme, dass sich Schwefelwasserstoff einst neben dem Bernsteinharze entwickelte, ist auch im hohen Grade wahrscheinlich, denn die Bedingungen zur Bildung desselben waren reichlich in den durch die Meereswogen verschütteten harzführenden Bäumen und dem Gypsgehalte des Wassers vorhanden.

Es erübrigt nun noch, diejenigen Retinalithe hier anzuführen, welche ebenfalls Schwefel in organischer Verbindung enthalten. Da ist zunächst das von mir als Gedanit beschriebene, dem Bernstein nahe verwandte Mineral, welches 0,22 bis 0,28 Proc. davon enthält. Dann kommt hier an der Ostseeküste ein vom Bernstein verschiedenes Mineral vor, welches sich ausserdem durch sein eigenthümliches mikroskopisches Aussehen charakterisirt. Statt feiner Hohlräume zeigt

es nämlich durch seine ganze Masse kugelrunde zellenartige Gestalten von verschiedener Grösse vertheilt, welche mit einem körnigen Inhalte angefüllt sind, welcher sich bei stärkerer Vergrösserung wieder in kleine runde Körper auflösen lässt. Nach diesem mikroskopischen Befunde scheint dieses Mineral ehedem ein Gummiharz gewesen zu sein. Dasselbe enthält ebenfalls Schwefel in organischer Verbindung. Ferner ein glänzendes pechfarbiges, an den Rändern braunroth durchscheinendes Mineral und ein undurchsichtiges gelb und braungestreiftes, welches ersteres, unter dem Mikroskop betrachtet, ein gleichförmig dichtes, letzteres wieder ein zelliges Aussehen besitzen, enthalten organisch gebundenen Schwefel.

Gedanit, ein neues fossiles Harz.

Von Demselben.

In den Ostseeländern kommt sowohl unter dem gegrabenen, als auch unter dem von der See ausgeworfenen Bernstein ein Harz vor, welches sich namentlich durch eine mürbere Beschaffenheit von dem eigentlichen Bernstein unterscheidet und desshalb bei gewissen Verarbeitungen des Bernsteins ausgeschlossen werden muss. Die Bernsteinarbeiter nennen dasselbe „mürben“ oder „unreifen“ Bernstein.

Wegen seines vom Bernstein völlig verschiedenen chemischen und physikalischen Verhaltens, welches ich zum Theil schon in dieser Zeitschrift, 1877, Bd. 211, pag. 244, beschrieb, sprach ich die Ansicht aus, dass dieses Harz das Product einer von der eigentlichen Bernsteinfichte, Pinites succinifer Göpp., verschiedenen Pflanze sei. Beide Pflanzen müssten dann allerdings, da ihre Harze jetzt gemeinschaftlich und unter denselben Umständen und Lagerungsverhältnissen gefunden werden, einen gemeinsamen Productionsort gehabt und zu gleicher Zeit vegetirt haben.

Ich habe dieses Harz nun noch neuerdings weiter untersucht, auch eine chemische Elementaranalyse mit ihm vor-

genommen. Diese weiteren Untersuchungen, welche ich hier folgen lasse, bestätigen, dass hier ein eigenthümliches Mineral vorliegt, welchem ich hiemit den Namen Gedanit (aus der lateinischen Benennung der Stadt Danzig, Gedonia, abgeleitet) beilege.

Zunächst prüfte ich dasselbe nochmals auf einen Gehalt an Bernsteinsäure. Die Prüfung geschah einmal nach der von mir in obencitirtem Aufsatze beschriebenen nassen Methode mittelst alkoholischer Kalilösung, das andere mal durch trockne Destillation; beide Prüfungen fielen negativ aus. Die Destillation führte ich mit 20 g. des betreffenden Harzes aus, es gingen dabei zunächst starke weisse Dämpfe über, dann wenige Tropfen einer wässrigen Flüssigkeit und schliesslich etwa 1 g. eines gelblichen etwas dickflüssigen ätherischen Oeles, welches dem Bernsteinöle im Aussehen und Geruche ähnlich war; das zurückbleibende Colophonium unterscheidet sich vom Bernsteincolophonium durch seine hellere und klare Farbe. Zum Nachweis etwa übergegangener Bernsteinsäure spülte ich den Retortenhals mit etwas destillirtem Wasser ab, verdünnte damit das Destillat und klärte das Ganze durch ein nasses Filter. Das Oel blieb theils auf dem Filter, theils in der Vorlage zurück. Das Filtrat reagirte schwach sauer, beim Verdampfen im Wasserbade ging diese Säure jedoch bald fort und es blieb ein sehr geringer grauweisser Rückstand in dem Glasschälchen, in welchem weder die Krystallgestalten der Bernsteinsäure wahrzunehmen waren, noch eine saure Reaction gegen Lackmus; im Wasser gelöst gab er ebensowenig die bekannten chemischen Reactionen auf Bernsteinsäure. Ich erkläre mir den Befund einer kleinen Menge Bernsteinsäure bei einer früher einmal unternommenen Untersuchung so, dass ich damals noch nicht verstand, den Gedanit exact vom Bernsteine zu trennen und die analysirte Mischprobe wohl nicht ganz rein gewesen sein mag.

Die äusseren Eigenschaften des Gedanits, sowie sein chemisches und physikalisches Verhalten sind folgende:

Sein Aussehen ist im Allgemeinen mehr oder minder hell weingelb und durchsichtig, selten ist es schmutziggelb

oder undurchsichtig, dabei erscheint er wie abgerieben und bestäubt. Dieser Staub ist eine Verwitterungserscheinung, er ist schneeweiss und lässt sich zum Theil abwischen, während der Bernstein bekanntlich eine fest anhaftende dunkel aussehende Verwitterungsschicht trägt.

Die Härte des Gedanits ist 1 $^1/_2$ bis 2, er ist mithin weicher als Bernstein, splittert beim Schneiden und Brechen leicht, der Bruch ist muschlig und stark glasglänzend. Sein specifisches Gewicht ist 1,058 bis 1,068.

Erwärmt trübt sich der Gedanit allmählich und nimmt schliesslich ein vollständig milchiges Aussehen an. Bei 180° C., bei einigen Stücken schon bei 140° C., fängt er an, blasig aufzugehen, bald darauf schmilzt er und wird dünnflüssig, indem er Dämpfe ausstösst, welche dem des Bernsteins gleichen, aber kein stechendes Gefühl auf der Schleimhaut der Nase und des Schlundes hervorrufen. Der Gedanit enthält keine Bernsteinsäure.

Mit fetten Oelen erhitzt, quillt er erst schaumig auf, ein kleiner Theil löst sich, ein anderer bleibt als weiche kautschoucähnliche Masse ungelöst; beim Erkalten wird diese weiche Substanz wieder hart und brüchig. In hochgradigem Glycerin bis auf ca. 200° C. erhitzt, tritt das Aufquellen noch besser in Erscheinung.

In erwärmtem Aether lösen sich 40 bis 52 % auf, in erwärmtem Alkohol 18 bis 25 %; Aether löst aus dem mit Alkohol erschöpftem Rückstande noch 20 bis 24 % auf. Dieser letztere nur in Aether lösliche Theil des Gedanits stellt, gut ausgetrocknet, einen weissen krümlichen Körper vor, welcher bei einer Temperatur von 162° C. weich wird und bei 170° C. unzersetzt zu einer durchsichtigen terpenthinähnlichen Masse zusammenschmilzt. Das in Alkohol lösliche Harz erweicht schon bei einer Temperatur von wenig unter 100° C. und schmilzt bei 105° C. Beide Harze zeigen in ihrer äusseren Beschaffenheit die grösste Aehnlichkeit mit einigen noch heute vorkommenden Harzen, z. B. dem Mastix. Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil schmilzt erst bei hoher Temperatur unter beginnender Zersetzung.

Gegen Terpenthinöl verhält sich der Gedanit noch leichter löslich, als Bernstein, in Chloroform sind 34 % löslich. Die Asche beträgt 0,06 % und enthält Kalkerde, Kieselsäure, Schwefelsäure und Eisenoxyd.

Die Elementaranalyse ergab, dass der Gedanit zusammengesetzt war aus:

81,01	Proc.	Kohlenstoff,
11,41	„	Wasserstoff,
7,33	„	Sauerstoff,
0,25	„	Schwefel.
100,00	Proc.	

Die Aschenbestandtheile von 0,06 % kamen bei dieser Analyse in Abrechnung. Der Schwefel war, wie beim Bernstein, an organische Substanz gebunden und gilt hier dasselbe, was ich beim Bernstein darüber sagte.

Durch Reiben wird der Gedanit, ebenso wie Bernstein, negativ electrisch.

Nach vorstehenden Ausmittelungen unterscheidet sich der Gedanit somit vom Bernstein durch einen geringeren Gehalt an Sauerstoff, geringere Härte, niedrigeren Schmelzpunkt, leichtere Löslichkeit in Aether und anderen Lösungsmitteln und durch den Mangel an Bernsteinsäure.

Von den heute producirten Harzen und dem fossilen Copal unterscheidet sich der Gedanit durch einen Gehalt an organisch gebundenem Schwefel, höheren Schmelzpunkt, durch grösseren Widerstand gegen Lösungsmittel und seinen bernsteinähnlichen Geruch beim Erhitzen.

Von der grossen Anzahl Retinalithe, welche in der Braunkohlenformation und an andern Orten der Erde gefunden werden, und welche die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, unterscheidet sich der Bernstein sowohl, wie auch der Gedanit schon durch ihre äusseren physikalischen Eigenschaften und durch ihre elementare Zusammensetzung. Die im Bernstein so häufig vorkommenden organischen Einschlüsse, in dem Gedanit ebenfalls vertreten durch Insecten und kleine Holztrümmer, kommen meines Wissens in den übrigen Retinalithen nicht vor. Es wird

desshalb von Mineralogen angenommen, dass die Bildung der letzteren durch Umänderung der Pflanzensubstanz vor sich gegangen ist, dass sie als Zersetzungs-, resp. Sublimationsproducte von in Verkohlung begriffenen Pflanzenmassen zu betrachten sind, während der Bernstein und der Gedanit offenbar Educte von Pflanzen sind, welche gleich fertig erzeugt wurden und bis heute, wenn auch zum Theil auf der Oberfläche verwittert und durch andere äussere Einflüsse verändert, wohl erhalten blieben.

Nach den vorstehenden Ermittelungen ist der Gedanit somit als ein eigenthümliches Mineral aufzufassen. Die mikroskopische Untersuchung der darin enthaltenen Einschlüsse von Holz, Rinde etc. wird weiteres ergeben. In den mir vorliegenden Stücken sind Holz- und Rindentheile oft vielfach zerrissen und zerfasert enthalten; auffallend ist ferner die Abwesenheit der im Bernstein so häufig vorkommenden Sternhaare von Quercites Meyerianus. Charakteristische vegetabilische Einschlüsse habe ich bis jetzt nicht darin beobachtet, obgleich ich eine sehr grosse Anzahl von Stücken zum Theil selbst durchsuchte, zum Theil durchsuchen liess. Dagegen besitze ich zehn Einschlüsse von Insecten, welche mit den im Bernstein vorkommenden übereinzustimmen scheinen und welche ich zum Theil der Güte des Herrn Bernsteinhändlers A. Jantzen hierselbst verdanke, welcher mir bei Beschaffung geeigneter Untersuchungsobjecte stets hilfreich zur Seite stand.

Beiträge zur Untersuchung des Asphalts und anderer Retinalithe.

Von Demselben.

In den natürlich vorkommenden Asphaltbitumen ist der Schwefel in drei Formen enthalten, als Schwefelsäure in Verbindung mit Basen, als Schwefeleisen und als Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz. Die beiden ersten Formen sind nur in kleiner Menge darin zu finden, die letztere in recht bedeutender.

Die Methode, welche ich zur Ermittelung dieser Schwefelverbindungen anwandte, war folgende: Ein Theil des Asphaltes wurde im Tiegel verbrannt, verascht und in der Asche der Gehalt an Schwefelsäure und Eisen ermittelt. Ein anderer Theil wurde mit reiner Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. erwärmt, dabei kleine Quantitäten chlorsauren Kalis hineingestreut und die Einwirkung längere Zeit fortgesetzt. Um die völlige Zerstörung der organischen Substanz und Oxydation etwa noch darin enthaltenen Schwefels zu bewirken, wurde mit reinem kohlensauren Natron abgesättigt, ein guter Ueberschuss von letzterem zugesetzt und dann vorsichtig abgedampft und im bedeckten Tiegel verglüht. Die im Glührückstande befindliche Schwefelsäure wurde dann in geeigneter Weise quantitativ bestimmt; in Abzug davon kamen die Schwefelsäuren der Asche und die in Schwefel umgerechnete Schwefelsäure, welche das in der Asche enthaltene Eisen zur Bildung von zweifach Schwefeleisen erforderte. Die Existenz der letzteren Verbindung im Asphalte wurde aus dem Grunde angenommen, weil Steinkohle und andere Producte der älteren und mittleren Erdbildungsperioden das Eisen in dieser Verbindung enthalten. Ein anderes Schwermetall als Eisen war im Asphalte nicht enthalten.

Ich erhielt auf diese Weise aus syrischem Asphalt:

8,78 Procent Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz,

0,19 Procent Schwefelsäure,

0,16 - Schwefel, an Eisen gebunden.

Aus einem americanischen Asphalte erhielt ich:

10,85 Procent Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz,

0,40 Procent Schwefelsäure,

0,01 - Schwefel an Eisen gebunden.

Aus einem Asphalt von unbekannter Herkunft erhielt ich:

8,26 Procent Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz,

0,28 Procent Schwefelsäure,

0,01 - Schwefel, an Eisen gebunden.

Dass der bezügliche Schwefel im Asphalt nicht in regulinischer Form enthalten ist, geht daraus hervor, dass derselbe bei der trocknen Destillation des Asphaltes weit unter der Temperatur der Verflüchtigung des regulinischen Schwefels entweicht.

In dem dunkelbraunen Destillationsproducte ist derselbe in folgender Weise leicht nachzuweisen: Einige Tropfen werden mit einer alkoholischen Kalilösung vermischt, das Gemisch in einem Tiegelchen schnell verdampft und dann verglüht; in dem kohligen Rückstande befindet sich der Schwefel an Kalium gebunden und kann durch Nitroprussidnatrium oder andere chemische Reagentien leicht erkannt werden.

Der Gehalt des Asphaltes an organisch gebundenem Schwefel ist nicht allein für den Chemiker von Interesse, sondern noch mehr für den Geologen, welcher daraus recht gewichtige Schlüsse auf die Entstehung dieses und anderer schwefelhaltiger Retinalithe ziehen kann. Der Geologe sieht den Asphalt als ein Product an, welches einst durch Zersetzung vegetabilischer Substanzen entstanden ist, und zwar durch Umwandlung der Holzsubstanz, ähnlich wie sie die Steinkohle und Braunkohle erfahren hat. Bei Eruirung der Frage, in welcher Weise diese Umwandelung vor sich gegangen ist, schliesse ich von vornherein die Möglichkeit aus, dass der bedeutende Schwefelgehalt des Asphaltes schon in der ursprünglichen Pflanzensubstanz enthalten war. Nach der Ansicht G. Bischoff's spielten bei der Umwandlung von Holzsubstanz in Steinkohle eindringende gypshaltige Wässer die hervorragendste Rolle. Der Gyps wurde durch die organische Substanz zu Schwefelcalcium reducirt, es entstanden dadurch gleichzeitig Wasser und Kohlensäure; letztere wirkte dann wieder zersetzend auf das Schwefelcalcium ein, indem sich kohlensaure Kalkerde und Schwefelwasserstoff erzeugten. Bei der weiteren Umbildung in Asphalt müsste hier nun noch ein Schritt weiter gegangen werden und eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die in Zersetzung begriffene organische Substanz in der Weise angenommen worden, dass letzterer statt eines Aequivalents Sauerstoff ein Aequivalent Schwe-

fel eingefügt wurde und Wasser ausschied. Ausser diesen rein chemischen Einwirkungen mögen noch andere, namentlich auch eine erhöhte Temperatur zur Umbildung der Holzsubstanz in Asphalt das ihrige beigetragen haben. Derartige Einwirkungen leicht zersetzbarer Schwefelverbindungen auf organische Substanzen kennt der Chemiker mannigfach; ich erinnere hier nur an die Bildung der Mercaptane, ferner an die des vulcanisirten Kautschouks aus Kautschoukharz, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Dem Einwande, dass organische Schwefelverbindungen hiernach in jeder Steinkohle vorhanden sein müssten, ist dadurch zu begegnen, dass einmal neben der Holzsubstanz der Steinkohlen hinreichend Eisenverbindungen zugegen waren, welche im Stande waren, das Schwefelcalcium von vornherein in Anspruch zu nehmen, dass anderseits Steinkohle auf ihren Gehalt an organisch gebundenen Schwefel meines Wissens noch keine Untersuchung erfuhr. Meinerseits halte ich es für höchst wahrscheinlich, dass ein Theil des im rohen Steinkohlengase enthaltenen Schwefelwasserstoffs, so wie das charakteristisch riechende Phenylsenföl des Leuchtgases Zersetzungsproducte organischer Schwefelverbindungen sind, welche in der Steinkohle vorhanden waren. Nachstehendes Experiment unterstützt diese Ansicht: Wird zerstossene und getrocknete Newcastler Steinkohle in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer und angelegter Vorlage vorsichtig erhitzt, so entweicht schon bei einer Temperatur von 180° C. eine geringe Menge Schwefelwasserstoff; bei weiterer Erhitzung folgen grössere Mengen, ausserdem weisse benzinhaltige Dämpfe, welche sich später zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensiren. Wird die Erhitzung bei etwa 320° C. unterbrochen und die ölige Flüssigkeit von der wässrigen abgehoben, so bräunt sich erstere an der Luft sehr bald; mit alkoholischer Kalilösung vermischt, abgedampft und in einem verschlossenen Tiegel verglüht, bildet sich Schwefelkalium.

Für den Umstand, dass das Asphaltbitumen seine Entstehung schwefelhaltigen Einwirkungen verdankt, spricht ferner der Umstand, dass regulinischer Schwefel sehr häufig in Ver-

bindung mit bituminösen Substanzen vorkommt; es bleibt zu untersuchen übrig, ob dieselben schwefelhaltig sind, wovon ich im voraus überzeugt bin.

Die Analyse des Elaterits ergab einen Aschengehalt von 7,6 Proc., in welchem 0,41 Schwefelsäure und 1,01 Eisenoxyd gefunden wurden. Ausser obiger Schwefelsäure befanden sich noch 1,41 Proc. Schwefel in dem Harze. Rechnet man, dass auch hier der volle Eisengehalt mit Schwefel als zweifach Schwefeleisen vorhanden war, so bleibt doch immer noch gegen 1 Proc. Schwefel übrig, welcher mit der organischen Substanz verbunden sein musste.

Ein Retinit von honiggelber Farbe aus Thüringen enthielt:

0,40 Procent Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz,

0,16 Procent Schwefelsäure, theils frei, theils an Basen gebunden.

Der Aschengehalt war sehr unbedeutend, Eisen war nur in Spuren darin enthalten.

Sehr eigenthümlich war das mikroskopische Aussehen dünner Schabstückchen dieses Retinits. Das Innere desselben war nämlich mit mehr oder minder grossen, gewöhnlich länglich runden geschlossenen Bläschen durchzogen; dieselben waren scheinbar leer, hatten aber eine braunrothe Auskleidung, sie scheinen gleichsam von innen angeätzt zu sein. Ein Pröbchen des Retinits wurde desshalb mit Wasser zerrieben und dann das Gemisch mittelst Lackmus geprüft; es zeigte sich eine deutlich saure Reaction und in dem Filtrate wurde Schwefelsäure gefunden. Letztere ist offenbar durch Oxydation des in dem Minerale enthaltenen Schwefels entstanden. Aehnliche Beobachtungen machte ich beim Bernsteinharze; auch das erwähnte mikroskopische Aussehen des Retinits gleicht dem gewisser Bernsteinsorten, welche ein undurchsichtiges oder durchscheinendes Aussehen haben. Man nimmt an und ich habe diese Ansicht in einem früheren Aufsatze zu beweisen versucht, dass diese Bläschen schon in dem frisch aus dem Baume fliessenden Harze enthalten waren,

dass sie damals mit Wasser gefüllt waren und dass derjenige Bernstein, welcher heute klar und durchsichtig aussieht, sich vor seiner Erhärtung durch einwirkende Wärme und andere Umstände klärte. (Vergl. diese Zeitschrift 1877, Bd. 211. pag. 234 und 235). Aehnliche Erscheinungen vollziehen sich auch heute bei einigen in heissen Klimaten aus Bäumen tretenden Harzen, z. B. dem Guajacharze, dessen Inneres mit zahllosen kleinen runden oder länglichen Blasenräumen durchsetzt ist. Ebenso erkläre ich mir nun auch die Entstehung der Bläschen im Retinit und bin desshalb der Ansicht, dass dieses Mineral, gleich dem Bernstein, nicht, wie ziemlich allgemein angenommen wird, ein Product der durch die Länge der Zeit, durch chemische und andere Einwirkungen veränderten, resp. zersetzten Pflanzensubstanz ist, sondern dass es ein Educt der Pflanze ist, ein Harz, welches die lebende Pflanze erzeugte und Jahrtausende erhärteten. Zu den während dieser Zeit stattfindenden chemischen Einwirkungen gehört auch hier die von Schwefelwasserstoff oder eine andere leicht zersetzbare Schwefelverbindung.

Ein anderer Retinit, aus den Braunkohlengruben von Sangerhausen stammend, hatte eine gelblich weisse, fast durchsichtige Farbe, besass die Härte des Bernsteins, wurde durch Reiben stark negativ electrisch und war mit einer mehrere Millimeter starken grauweissen und bräunlichen Verwitterungsschicht umzogen. Die chemische Untersuchung des harten Kernes ergab 1,16 Proc. Schwefel an organischer Substanz gebunden.

Aschenbestandtheile waren nur Spuren vorhanden, dagegen besass die Verwitterungsschicht einen höheren Aschengehalt, aus Kalkerde, Thonerde und Schwefelsäure bestehend. Letztere befand sich zum Theil in einer Form in der Verwitterungsschicht, dass sie Lackmuspapier röthete. Je weiter die Verwitterungsschicht von dem Kerne ablag, desto reicher wurde dieselbe an anorganischen Substanzen. Es sind hier noch charakteristischer, als beim Bernstein, die Veränderungen, welche das ursprüngliche Baumharz erlitten hat, zu beobachten. Diese Beobachtung lehrt auch hier zwei

gesonderte Processe unterscheiden, den der eigentlichen Erhärtung, Fossilisation, bei welcher leicht zersetzbare Schwefelverbindungen mitthätig waren und zweitens den der darauf folgenden Zerstörung des Fossils durch andere äussere Einflüsse; diese letztere wirkt noch heute fort und kann schliesslich zur vollständigen Mineralisirung des Retinaliths führen. Thatsächlich hat sich gewiss der grösste Theil der von mir so häufig beobachteten freien Schwefelsäure während der langen Aufbewahrung des betr. Minerals im Mineralienschranke gebildet; in freier Natur würde dieselbe gewiss bald durch Tagewässer entfernt oder abgesättigt worden sein.

Ein zweites Stückchen des vorbeschriebenen Retinits sah undurchsichtig und weissgrau aus; bei 300facher Vergrösserung waren in ihm, ähnlich wie in undurchsichtigem Bernstein gedrängt an einanderstehende Blasenräume zu beobachten.

Ein Retinit, aus Artern in Thüringen, von brauner Farbe, leicht zerbrechlich, enthielt ebenfalls Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz.

Ein Walchowit aus Mähren zeigte ein gelbbraunes, von dunkleren Streifen durchzogenes Aeussere; er brach leicht auseinander, war überhaupt in der Verwitterung ziemlich stark vorgeschritten. Mit Wasser verrieben, trat eine stark saure Reaction hervor, die wässrige Lösung enthielt Schwefelsäure neben Eisenoxyd Thonerde und Kalkerde. Der Schwefelsäuregehalt betrug 0,72 %; er wurde ermittelt, indem das zerstossene Mineral mit kohlensaurer Natronlösung übersättigt, dann abgedampft und verglüht wurde, in dem Glührückstande wurde in bekannter Weise die Schwefelsäure getrennt. Schwefeleisen war in dem Harze nicht vorhanden. Schwefel, an organische Substanz gebunden, wurde so wie beim Asphalt angegeben, ermittelt; es wurden 0,73 Proc. gefunden. Das mikroskopische Aussehen dieses Walchowits glich dem des Retinits aus Thüringen, nur waren die darin sichtbaren Bläschen von sehr verschiedener Grösse und Gestalt, theils braungelb, theils gelb, theils farblos. Die länglich gestalteten Bläschen waren gewöhnlich gefärbt, die runden farblos. Krantzit, aus Braunkohlengruben von Lattorf im Bern-

burgischen stammend, hatte unter dem Mikroskope ganz das Aussehen von Bernstein; die klaren Stücke boten nichts bemerkenswerthes dar, die trüben waren mit mehr oder minder grossen, gleichmässig vertheilten Bläschen durchsetzt, die weissen kalkig aussehenden hatten ein gleichmässig erdiges amorphes Gefüge. Eine Mischprobe gab einen Gehalt von:

2,93 Procent Schwefel in Verbindung mit organischer Substanz,

0,37 Procent Schwefelsäure, an Erden gebunden.

Auch der Krantzit ist wohl als ein verändertes Baumharz zu betrachten.

Im Dopplerit und Ozokerit ist kein Schwefel, an organische Substanz gebunden, enthalten.

Andere Retinalithe standen mir behufs ihrer Untersuchung nicht zu Gebote.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

Beiträge zur Chemie der wichtigeren Gummiharze, Harze und Balsame.

c) Zusammenstellung des Verhaltens der bis jetzt untersuchten Gummiharze, Harze und Balsame gegen Reagentien.

Von Mag. pharm. Ed. Hirschsohn.

(Fortsetzung u. Schluss.)

Alkohol löst vollkommen:

Benzoë, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Drachenblut, Guajacharz, peruvianisches Guajacharz, Maniharz, Mastix von Alexandria, Mastix von Bombay, Orenburgerharz, Perubalsam, Harz von Podocarpus, Rakosirbalsam, Sandarac, Tolubalsam (festes), und die rothen und gelben Xanthorrhoeaharze.

Alkohol löst unvollkommen:

Ammoniakgummiharz, Archipin von Bursera gummifera?, Asa foetida, Bdellium, Canadabalsam, Harz der Ceradia

furcata, Copaivabalsam, Copal,[1] Dammar, Elemi, Harz von Euryops, Harz der Euphorbia Tiracalli, Euphorbium, Eupatoriumharz, Galbanum, Gummilack, Gurjunbalsam, Gutti, Ladanum, Liquidambarbalsam, Mastix, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opopanax, weisser Perubalsam, Sonoralack, Sagapen, fester und flüssiger Storax, flüssiger Tolubalsam.

Aether löst vollkommen:

Caranna, Canadabalsam, Coniferenharze und -balsam, Copaivabalsam, Drachenblut, Elemi, Eupatoriumharz, Guajacharz, peruv. Guajac, Maniharz, Mastix, Podocarpusharz, Sandarak.

Aether löst unvollkommen:

Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Benzoë, Ceradiaharz, Copal, Dammar, Euphorbium, Harz von Euphorb. Tiracalli, Euryopsharz, Galbanum, Gummilack, Gurjunbalsam, Gutti, Liquidambarbalsam, Ladanum, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opopanax, Orenburgerharz, schwarzer und weisser Perubalsam, Rakasirbalsam, Sagapen, Sonoralack, Storax, Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze.

Chloroform löst vollkommen:

Benzoë, Canadabalsam, Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam, brasil. Copal, Dammar, Drachenblut (von Calamus Draco?), Guajacharz, peruv. Guajac, Maniharz, Mastix, Mekkabalsam, schwarzer und weisser Perubalsam, Eupatoriumharz, Elemiharze, Tolubalsam.

Chloroform löst unvollkommen oder nicht:

Ammoniak, Archipin, Asa foetida, Bdellium, Copal, Drachenblut von Pterocarpus Draco, Euphorbium, Harz von Euphorb. Tiracalli, Euryopsharz, Galbanum, Gummilack, Gutti, Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Myrrha, Olibanum!, Opopanax, Orenburgerharz, Podocarpusharz, Rakasirbalsam, Sagapen, Sandarak, Sonoralack, Storax, flüssiger Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze.

---

1) Der Manilla- und der Akra Copal lösen sich fast vollständig.

Die ätherische Lösung, mit Alkohol versetzt, wird trübe:

Canadabalsam, brasil. Copal, Copal vom Amazonenstrome, Copal von Gaboon, Copal von Loango,[1] Copaivabalsam v. Maranham und Para, Dammar, Harz von Euphorb. Tiracalli, Euryopsharz, Ladanum (eine Probe), Liquidambarbalsam, Mastix (gewöhnlicher), weisser Perubalsam, Sonoralack, flüssiger Storax, fester Storax (einige Proben), flüssiger Tolubalsam.

Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung:

Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Benzoë, Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam aus Brasilien, Copal, Drachenblut, Elemi, Eupatoriumharz, Guajacharz, peruvian. Guajac, Gurjunbalsam, Galbanum, Gutti, Gummilack, Ladanum, Balsam von Liquidambar styraciflua, Maniharz, Mastix von Bombay, Mastix von Alexandria, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opopanax, Orenburgerharz, schwarz. Perubalsam, Podocarpusharz, Sandarak, fest. Storax (einige Proben), Sagapen, Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze.

Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht oder nur zum Theil löst:

Ammoniak, Asa foetida (gewöhnliche), Benzoë, Canadabalsam, Caranna, Ceradiaharz, Coniferenharze und -balsame, Copal, Dammar (einige ostindische Proben), Eupatoriumharz, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Drachenblut von Pterocarpus Draco, Galbanum, Gummilack, Guajac, Ladanum (einige Proben), Maniharz, Mastix von Bombay, Myrrha (gewöhnliche), schwarz. Perubalsam, Orenburgerharz, Sandarak, Sonoralack, flüss. und fester Storax, fester und flüssig. Tolubalsam, gelbl. Xanthorrhoeaharz, Harz von Xanthorrhoea arborea.

---

1) Beim Copal sind die Trübungen erst nach einem Zusatz von 3 bis 4 Volumen Alkohol deutlich.

Bleiacetat giebt eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet:

afrikan. Bdellium, Copaivabalsam, Dammar (einige ostindische Proben), peruvian. Guajacharz, Balsam von Liquidamb. styraciflua, Mastix (gewöhnliche Sorte), Mastix von Alexandria, Mekkabalsam.

Bleiacetat giebt keine Trübung:

Asa foetida von Ferula alliacea Boiss., indisch. Bdellium, Caranna (einige Proben), Dammar, Drachenblut (von Calamus?), Elemi, Gurgunbalsam, Gutti, Liquidambarbalsam, indisch. Myrrha, Mekkabalsam (eine Probe), Olibanum, Podocarpusharz, weisser Perubalsam, Harz von Xanthorrhoea quadrangularis, Euryopsharz, Rakasirbalsam, Ladanum.

Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung eine Trübung oder einen Niederschlag, der sich sowohl beim Erwärmen als auch in Aether löst:

Canadabalsam, Dammar (einige ostind. Proben).

Eisenchlorid giebt einen Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen noch in Aether löst:

Copal, Sonoralack.

Eisenchlorid giebt keinen Niederschlag, sondern färbt:

blau: Caranna (einige Proben), Guajacharz;

schwarz, braunschwarz oder grünlichschwarz: Gutti, Xanthorrhoeaharze, Gummilack;

dunkelgrün: Asa foetida (einige Proben), Benzoë, Copal von Peru, Orenburgerharz, schwarz: Perubalsam, fester Storax (einige Proben), Storaxbalsam, Tolubalsam, Opopanax, Sagapen;

grünlich, bräunlich oder nicht: Asa foetida petraea, Asa foetida von Ferula alliacea Boiss., Archipin, Bdellium, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam, Caranna, Ceradiaharz, Dammar, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Euryopsharz, Eupatoriumharz, Elemi, peruv. Guajacharz, Gurgunbalsam, Liquidambarbalsam, Maniharz,

Mastix, Mekkabalsam, Myrrha, Ladanum, Olibanum, Podocarpusharz, weisser Perubalsam, Rakasirbalsam, Sandarak, Storax calamitus (einige Proben), flüss. Tolubalsam.

Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung:
Caranna (einige Proben), Copal von Peru, Ceradiaharz, Coniferenharze (einige Sorten), Copal (einige Sorten), Drachenblut von Pterocarpus, Euryopsharz, Gummilack, Guajac, Gutti, Ladanum (einige Proben), Podocarpusharz, Sandarak, Sonoralack, Xanthorrhoeaharze.

Ammoniakflüssigkeit giebt eine trübe Mischung:
Asa foetida, Ammoniak, Archipin, Bdellium, Benzoë, Canadabalsam, Caranna (einige Sorten), Coniferenbalsam, Coniferenharze (einige Proben), Copaivabalsam, Copal (einige Sorten), Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, peruv. Guajac, Gurgunbalsam, Ladanum (einige Proben), Liquidambarbalsam, Maniharz, Mekkabalsam, Mastix, Myrrha, Olibanum, Orenburgerharz, weisser und schwarzer Perubalsam, Rakasirbalsam, flüssiger und fester Storax, Sanguis dracon., fester und flüssiger Tolubalsam.

Bromlösung fällt Harz in Flocken aus der Chloroformlösung:
Gummilack, Kowrie Copal.

Bromlösung dem Chloroformauszuge zugefügt, färbt entweder sogleich oder nach einiger Zeit:

roth:[1] peruv. Guajacharz. Copal von Sierra Leona (nach circa $1/2$ Stunde);

kirschroth: weisser Perubalsam;

rothviolett: Myrrha (gewöhnliche), Caranna (einige Proben), Elemi (eine Probe), Harz von Xanthorrhoea arborea (durch gelb in carminroth und violett);

1) Der goldgelbgefärbte Chloroformauszug des rothen Santelholzes wird durch Bromlösung in roth geändert. Diese Erscheinung trat ein bei einer mit ebengenanntem Holze verfälschten Probe des festen Storax. Archiv, Band 211. S. 334 1877.

gelblich in violett und blau: Copaivabalsam von den Antillen, von Maranham und aus Brasilien;

blau: Guajacharz (in grün und gelb übergehend), Euryopsharz (ersten Tropfen färben grün), Ceradiaharz (die ersten Tropfen röthlich);

grün: Copal von Akra, Copal vom Amazonenstrome, Elemiharze (einige Proben), Eupatoriumharz, Dammara marmorata et viridis, Olibanum, Asa foetida (gewöhnliche);

braun in verschiedenen Nüancen oder nicht: Asa foetida von Ferula alliacea Boiss., Ammoniak, Archipin, Bdellium, Benzoë, Canadabalsam, Caranna (einige Proben) Coniferenbalsame und -harze, Copaivabalsam von Para, Copaivabalsam aus Brasilien (eine Probe), Copal (einige Sorten), Dammara ostindic., Elemi (einige Sorten), Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Maniharz, Mekkabalsam, Mastix, indische Myrrha, Orenburgerharz, schwarz. Perubalsam, Rakasirbalsam, flüssiger und fester Storax, Sandarak, Sonoralack, Sanguis draconis, fester und flüssiger Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze (einige Sorten).

Concentrirte englische Schwefelsäure löst:

kirschroth: Benzoë von Siam, Tolubalsam (fester), Guajak [1] (gewöhnlich);

braunroth: Benzoë von Sumatra, Perubalsam (schwarzer);

gelb: Gutti;

gelbbraun, fluorescirend: Asa foetida, (gewöhnlich);

gelbbraun oder braun: Asa foetida von Ferula alliacea Boiss., Archipin, Ammoniak (persisches), Ammoniak (afrikan., mehr rothbraun), Bdellium, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam; Copal, Ceradia, Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Euryopsharz, Galbanum, Gummilack, Guajac (peruvianisches), Gurjunbalsam, Lada-

---

1) Einige Proben des Guajacum in massis gaben eine gelbroth gefärbte Lösung.

num, Liquidambarbalsam, Mastix, Maniharz, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Orenburgerharz, Opopanax, Perubalsam (weisser), Podocarpusharz, Rakasirbalsam, Sagapen, Sandarak, Sanguis draconis, Sonoralack, fester und flüssiger Storax,[1] fester und flüssiger Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze.

Die Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare violett gefärbte Mischung:
Benzoë von Siam, Benzoë von Sumatra (mehr rothviolett), Euryopsharz, levant. Galbanum, Tolubalsam, Orenburgerharz;

blauviolette in blau übergehende Mischung: levantisches Sagapen;

eine klare kirschrothe Mischung: rothes Xanthorrhoeaharz;

eine klare grüne Mischung: Guajac, gelbes Xanthorrhoeaharz;

eine klare gelbe Mischung: Gutti, Opopanax;

eine trübe missfarbig violette Mischung: Myrrha (gewöhnl.), schwarz. Perubalsam, flüssiger Tolubalsam;

eine trübe braune (in verschiedenen Nüancen) Mischung: Ammoniak, Asa foetida, Archipin, Bdellium, Canadabalsam, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam, Copal, Ceradia, Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Gummilack, Galbanum (persisches), Guajac (peruvianisches), Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Mastix, Maniharz, Mekkabalsam, Myrrha (indische), Olibanum, Perubalsam (weisser), Podocarpusharz, Rakasirbalsam, Sagapen (levantisches), Sandarak, Sanguis draconis, Sonoralack, fester und flüssiger Storax.

Wasser fällt aus der Schwefelsäurelösung Harz in Flocken und zwar:

violette: Benzoë von Siam;

---

1) Einige Proben der Storax calamitus geben mit Schwefelsäure eine rothbraune Lösung.

missfarbig roth violette: schwarzer Perubalsam, Galbanum, afrik. Ammoniak, Sagapen, Benzoë von Sumatra, Tolubalsam, rothes Xanthorrhoeaharz, Orenburgerharz;

gelbe: Gummigutti;

blaugrüne oder schwarzblaue: Guajacharz;

weisse oder braune in verschiedenen Nüancen: persisches Ammoniak, Archipin, Asa foetida, Bdellium, Canadabalsam, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam, Copal, Ceradia, Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Euryopsharz, Gummilack, peruvianisches Guajac, Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Mastix, Maniharz, Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, Opopanax, weisser Perubalsam, Podocarpusharz, Sandarak, Sanguis draconis, Sonoralack, gelbes Xanthorrhoeaharz.

Salzsäure-Alkohol färbt sich:

ziegelroth: weisser Perubalsam, Ceradiaharz;

roth in violett: Caranna (eine Probe), Myrrha (gewöhnliche), Euryopsharz, Elemi (eine Probe);

violett in blau: Elemi (einige Proben);

carminroth: Harz von Xanthorrhoea arborea;

blutroth: Harz von Xanthorrhoea quadrangularis;

roth: einige Proben des Storax calamitus;

hellrosa: Podocarpusharz;

gelb durch rothbraun in kirschroth: Benzoë, Tolubalsam;

gelbroth: Gummilack, Sonoralack;

gelb: Gutti, Caranna (einige Proben), gelbes Xanthorrhoeaharz (in gelbbraun), schwarz. Perubalsam (in braun), flüssiger Storax (in braun);

grünlich oder grün: Copaivabalsam von Maranham und aus Brasilien (eine Probe), gewöhnliches Guajac (anfangs gelbbraun), gewöhnliche Asa foetida (geht in missfarbig violett über);

braun in verschiedenen Nüancen: Archipin, Asa foetida von Ferula alliacea Boiss., Bdellium, Canadabalsam, Caranna (einige Proben), Coniferenharze und -balsame,

Copal (anfangs rosa), Dammar (anfangs rosa), Elemi (einige Sorten), Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, peruvianisches Guajac, Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Mastix, Maniharz, Mekkabalsam, indische Myrrha, Orenburgerharz, Olibanum, Rakasirbalsam, Sandarak, Sanguis draconis, Storax calamitus (einige Proben).

Natroncarbonatlösung färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur:

violett: Gummilack;

carminroth: Sonoralack;

gelb, gelbroth, bräunlich oder nicht: Asa foetida (gewöhnliche citronengelb, die indische Sorte bräunlich), Bdellium, Benzoë, Canadabalsam, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Copal, Copaivabalsam, Dammar, Ceradiaharz, Elemi, Euphorbium (gelb), Harz von Euphorbia Tiracalli (hellbraun), Eupatoriumharz, Euryopsharz, Guajac (anfangs grünlich), peruvianisches Guajac, Gurjunbalsam, Gutti, Ladanum, Liquidambarbalsam, Mastix, Maniharz, Mekkabalsam, Myrrha, Orenburgerharz, Olibanum, schwarzer und weisser Perubalsam, Podocarpusharz, Rakasirbalsam, Sandarak, Sanguis draconis, fester und flüssiger Storax, fester und flüssiger Tolubalsam, Xanthorrhoeaharze.

Essigsäure fällt aus den bei gewöhnlicher Temperatur mit Natroncarbonatlösung erhaltenen Auszügen Harz in Flocken: Caranna (einige Proben), Coniferenharze und -balsame, Guajacharz (gewöhnliches), Gutti, Ladanum (einige Proben), Orenburgerharz, Podocarpusharz, Rakasirbalsam, Sandarak.

Natroncarbonatlösung fällt nicht oder bewirkt nur geringe Trübung: Asa foetida, Bdellium, Benzoë, Canadabalsam, Caranna (einige Sorten), Copaivabalsam, Copal, Ceradia, Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz der Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Euryopsharz, Gummilack, peruvianisches Guajac, Gurjunbalsam, Ladanum (einige Proben), Liquidambarbalsam, Mastix, Maniharz,

Mekkabalsam, Myrrha, Olibanum, schwarzer und weisser Perubalsam, Sanguis draconis, Sonoralack, fester und flüssiger Storax, fester und flüssiger Tolubalsam, Xanthorroeaharze.

Chlorkalklösung färbt orangegelb: persisch. Ammoniak.

Umbelliferon geben bei der trocknen Destillation: Asa foetida (gewöhnliche), afrikanisches Ammoniak, Galbanum, Sagapen.

Schwefel lässt sich nachweisen in: Asa foetida, Bdellium, Caranna (einige Proben), Sagapen.

Zimmtsäure findet sich in: Benzoë von Sumatra, Liquidambarbalsam, schwarzer Perubalsam, Tolubalsam (fester und flüssiger), Sanguis draconis, rothes Xantorrhoeaharz, fester und flüssiger Storax.

Der Petroleumätherauszug war gefärbt:

intensiv gelb: Gummigutti;

dunkelbraun: Maniharz;

grün: Caranna (einige Proben);

gelblich oder farblos: Ammoniak, Asa foetida, Bdellium, Benzoë, Canadabalsam, Caranna (einige Proben), Coniferenbalsame und -harze, Copaivabalsam, Copal, Ceradiaharz, Dammar, Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Euryopsharz, Galbanum, Gummilack, Guajacharz, peruvianisches Guajac, Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Mastix, Mekkabalsam, Myrrha, Orenburgerharz, Olibanum, Opopanax, weisser und schwarzer Perubalsam, Podocarpusharz, Rakasirbalsam, fester und flüssiger Storax, Sagapen, Sandarak, Sonoralack, fester und flüssiger Tolubalsam, Xanthorrhoeaharz.

Jodlösung giebt mit dem Petroleumaetherauszug eine violette klare Mischung: Archipin, Benzoë, indisches Bdellium, Drachenblut, Gummilack, Guajac, Galbanum, peruvianisches Guajac, indische Myrrha, gelbes Xanthorrhoeaharz, Harz von Xanthorrhoea quadrangularis, Orenburgerharz, Rakasirbalsam, Tolubalsam, Podocarpusharz, Storax calamitus, Dammar (einige Proben);

rothviolette klare, allmählich trüb werdende Mischung: Copal, Ceradiaharz, Dammar (einige Proben), Liquidambarbalsam, Mastix, schwarzer Perubalsam, Sandarak, flüssiger Storax, Harz von Xanthorrhoea arborea;

braune und trübe Mischung: Asa foetida, Canadabalsam, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Euryopsharz, Gurjunbalsam, Gutti, Ladanum, Maniharz, Mekkabalsam, gewöhnliche Myrrha, Olibanum, weisser Perubalsam.

Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges:

kirschroth: Benzoë von Siam, Guajac (gewöhnliches);

nicht: Gummilack, Podocarpusharz;

gelb oder braun in verschiedenen Nüancen: Ammoniakgummi, Archipin, Asa foetida, Bdellium, Benzoë von Sumatra, Canadabalsam, Caranna, Coniferenharze und -balsame, Copaivabalsam, Copal, Ceradiaharz, Dammar (in gelbroth übergehend), Elemi, Euphorbium, Harz von Euphorbia Tiracalli, Eupatoriumharz, Euryopsharz (in rothbraun übergehend), peruvianisches Guajacharz, Gutti, Gurjunbalsam, Ladanum, Liquidambarbalsam, Balsam von Liquidambar styraciflua (in rothbraun mit violettem Rande), Mastix, Maniharz, Mekkabalsam, Myrrha, Orenburgerharz, Olibanum, Opopanax (allmählich schwach roth werdend), weisser Perubalsam, schwarzer Perubalsam (allmählich von den Rändern aus in rothviolett übergehend), Rakasirbalsam, flüssiger Storax (geht in blaugerändertes kastanienbraun über), fester Storax (bei einigen Proben in missfarbig rothviolett übergehend), Sandarak (an den Rändern allmählich rosa werdend), Sonoralack, Sanguis draconis, fester Tolubalsam, flüssiger Tolubalsam (an den Rändern roth werdend), Xanthorrhoeaharze.

Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges allmählich:

indigoblau: Eupatoriumharz;

violett: Myrrha (gewöhnliche), Caranna (eine Probe), weisser Perubalsam (zuerst kirschroth), Euryopsharz (anfangs roth), Ceradiaharz (mehr rothviolett), flüssiger Tolubalsam (hellviolett), Balsam von Liquidambar styraciflua (blauviolett), Orenburgerharz (blauviolett), Caranna (missfarbig blauviolett), Ladanum (blauviolett), Canadabalsam (zuerst gelblich in rothviolett), venetianischer Terpentin und einige Coniferenharze (zuerst gelblich in rothviolett mit blauem Rande), Terebinth. commun. und einige Coniferenharze (zumeist grün in rothviolett mit blauem Rande), ältere Handelssorten des levantischen Galbanum (zuerst rosa), levantisches Sagapen (anfangs rosa);

grün: Bdellium indicum, Dammar (einige Proben), Galbanum persicum, Gurjunbalsam (anfangs gelblich), persisches Sagapen, Mekkabalsam (eine Probe blaugrün), gegenwärtige Handelssorte des levantischen Galbanum (missfarbig grün mit rosa Rändern);

schwach grünlich: persisches Ammoniak, gewöhnliche Asa foetida, Benzoë von Sumatra (sehr schwach), Dammar (sehr schwach), Euphorbium (grünlich gelb), Liquidambar (einige Proben), Mastix von Bombay (sehr schwach), schwarzer Perubalsam, Rakasirbalsam, flüssiger Storax (sehr schwach);

schwach rosa: afrikan. Bdellium, Benzoë von Siam, Copaivabalsam von Para (in bräunlich), Elemi (in hellbraun), peruv. Guajacharz, Sanguis draconis, Copal (schwach missfarbig violett);

gelb: Caranna (einige Proben);

hellbraun: afrikan. Ammoniak, Copaivabalsam von Maranham, aus Brasilien und von den Antillen (zuerst gelblich, dann violett), Asa foetida von Ferula alliacea, Olibanum (graubraun);

nicht: Archipin, Harz von Euphorbia Tiracalli, gewöhnliches Guajacharz, Gummilack, Gutti, Mastix, Maniharz, indische Myrrha, Opopanax, Storax calamitus, Sonoralack, Sandarak, Xanthorrhoeaharze.

Nach dem Erwärmen auf 120° C. ist der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszugs weich oder flüssig:

Asa foetida, Benzoë von Sumatra, Liquidambarbalsam, Opopanax, schwarzer Perubalsam, Tolubalsam, Sagapen, flüssiger Storax, fester Storax (mit Ausnahme einiger Proben, welche fest waren).

Aus dem verschiedenen Verhalten der Gummiharze, Harze und Balsame zu den genannten Reagentien, wie solche hier aufgezeichnet sind, lassen sich sämmtliche Glieder in Gruppen eintheilen und geben im weiteren Untersuchungsgange ein ziemlich genaues Erkennungs- und Unterscheidungsmerkmal, sowohl für Reinheit, als auch für Verfälschung der Droguen, an die Hand. Als Schluss zu diesem Abschnitte habe ich versucht, ein Schema für die Untersuchung der von mir bearbeiteten Droguen zu entwerfen.

d. Gang der Untersuchung auf die bis jetzt von mir untersuchten Harze, Gummiharze und Balsame.

*) Chloroform löst vollkommen.
**) Aether löst vollkommen.
***) Die ätherische Lösung wird nach Zusatz von Alkohol trübe.

I. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Trübung, welche beim Kochen verschwindet. Chloralreagens färbt den Balsam zuerst gelblich, welche Färbung allmählich in rothviolett übergeht.

Canadabalsam.

II. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Trübung.

A. Die Drogue ist flüssig und giebt mit einem gleichen Volumen Petroleumäther eine klare Mischung. Jodlösung wird sofort entfärbt unter Abscheidung von braunen Flocken.

a) Bromlösung färbt die Chloroformlösung gelblich, dann violett und blau.

Copaivabalsam von Maranham.

b) Bromlösung giebt keine Färbung.

Copaivabalsam von Para.

c) Bromlösung färbt grünlich gelb.

Copaivabalsam?

B. Die Drogue ist fest und löst sich nur zum Theil in Petroleumäther. Jodlösung färbt rothviolett. Natroncarbonatlösung löst die Drogue nicht.

Mastix (gewöhnliche Handelssorte).

***) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

I. Alkohol löst vollkommen.

A. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.

a) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag. Schwefelsäure löst die Drogue mit kirschrother Farbe. Bromlösung färbt blau.

Guajacharz.

b) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe. Bromlösung färbt gelb.

Caranna[1]

(vielleicht Bourbon Tacamahac von Calophyllum Tacamahac.)

B. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung bräunlich oder grünlich.

a) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

aa) Natroncarbonatlösung löst zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur.

1) Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelblich, in blaugerändertes Rothviolett übergehend.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

---

1) Siehe Archiv der Pharmacie 1877, Band VII, Heft 6.

Venet. Terpentin.

Olibanum silvestre etc.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine blaue Mischung.

Colophonium.

1) Chloralreagens färbt allmählich grün in blaugerändertes rothviolett übergehend.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine trübe Mischung.

Terebinth. commun.

2) Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.

Resina alba. Galipot etc.

bb) Natroncarbonatlösung löst nicht oder nur sehr geringe Mengen.

1) Petroleumätherauszug farblos. Chloralreagens färbt nicht oder sehr schwach grünlich.

Mastix von Bombay.

1) Petroleumätherauszug gefärbt und zwar:

2) dunkelbraun. Chloralreagens löst den Rückstand mit brauner Farbe.

Maniharz.

2) gelblich oder grünlich. Chloralreagens färbt allmählich missfarbig blauviolett.

Caranna.

2) gelblich. Chloralreagens färbt prachtvoll violett, ebenso Bromlösung.

Caranna.[1]

b) Bleiacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst.

aa) Bromlösung färbt roth.

Peruvianisches Guajacharz.

bb) Bromlösung färbt nicht.

Mastix von Alexandria.

c) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Ammoniak giebt eine trübe Mischung.

---

1) Archiv für Pharmacie 1877, Band 211. S. 298.

Drachenblut (v. Calamus?)

II. Alkohol löst unvollkommen.

A. Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst. Chloralreagens färbt allmählich indigblau.

Harz von Eupatorium meliodoratum.[1]

B. Bleiacetat giebt eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet. Die Drogue ist flüssig.

a) Bromlösung färbt erst gelblich, rasch in violett und blau übergehend.

aa) Die Petroleumäthermischung mit dem 3fachen Volumen Petroleumäther versetzt, wird trübe.

Brasil. Copaivabalsam.

bb) Die Petroleumätherlösung giebt mit mehr Petroleumäther eine klare Mischung.

Copaivabalsam von den Antillen.

b) Bromlösung wird entfärbt.

Brasil. Copaivabalsam.

C. Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Die Drogue ist fest und deutlich krystallinisch. Natroncarbonat löst auch beim Kochen nicht.

a) Bromlösung färbt allmählich grün.

aa) Salzsäure-Alkohol färbt violett oder blau.

Elemi (Neu-Guineaharz?)

bb) Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Elemi (als Kikekunemalo bezeichnet).

b) Bromlösung färbt violett.

Elemi (als Caranna von Venezuela bezeichnet).

c) Bromlösung färbt nicht.

Elemi von Amyris elemifera Royal.

**) Aether löst unvollkommen.

***) Alkohol löst vollkommen.

I. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszugs kirschroth. Die Drogue enthält keine Zimmtsäure.

---

1) Archiv für Pharmacie 1877, Band 211. S. 316.

Benzoë von Siam.

II. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges nicht oder schwach hellbraun. Enthält Zimmtsäure.

Benzoë von Sumatra.

III. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszugs gelbbraun in rothviolett übergehend.

Schwarzer Perubalsam.

***) Alkohol löst unvollkommen.

I. Eisenchlorid giebt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich weder beim Kochen noch in Aether löst. Aether-Alkohol löst vollkommen.

Brasil. Copal.

II. Eisenchlorid giebt entweder keine oder eine geringe Trübung, die beim Kochen verschwindet.

A. Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung.

a) Salzsäure-Alkohol färbt sich bräunlich.

aa) Jodlösung, dem Petroleumätherauszuge zugefügt, wird braun unter Abscheidung von Flocken.

1) Chloralreagens färbt allmählich dunkelgrün.

Dammara viridis.

1) Chloralreagens sehr schwach grünlich.

Dammara indica.

bb) Jodlösung wird roth oder nicht verändert. Chloralreagens schwach grünlich.

Dammara marmorata.

b) Salzsäure-Alkohol färbt sich ziegelroth. Chloralreagens färbt kirschroth in violett.

Weisser Perubalsam.

B. Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

a) Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung. Bromlösung färbt blau.

Harz von Ceradia furcata.

b) Ammoniakflüssigkeit giebt eine trübe Mischung. Bromlösung färbt grünlich.

Mekkabalsam.

*) Chloroform löst unvollkommen oder nicht.

**) Aether löst vollkommen.

***) Die ätherische Lösung ist roth gefärbt. Ammoniakflüssigkeit giebt mit der alkoholischen Lösung eine klare Mischung.

Drachenblut von Pterocarpus Draco.

***) Die ätherische Lösung ist gelblich oder farblos.

I. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag. Salzsäure-Alkohol färbt sich hellrosa.

Harz v. Podocarpus cupressinus var. imbricat.

II. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst. Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Sandarak.

**) Aether löst unvollkommen.

***) Eisenchlorid giebt mit der alkohol. Lösung einen Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen noch in Aether löst.

A. Natroncarbonatlösung giebt mit der Drogue einen carminroth oder violett gefärbten Auszug.

Gummilack von Sonora.

B. Der Natroncarbonatauszug ist entweder farblos oder gelblich gefärbt.

a) Aether-Alkohol löst vollkommen.

aa) Die ätherische Lösung, mit dem 3—4 fachen Volumen Alkohol versetzt, wird trübe.

1) Bromlösung färbt allmählich grün.

Brasilianischer Copal vom Amazonenstrome.

1) Bromlösung färbt bräunlich.

Copal von Loango.

bb) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3—4 Vol. Alkohol klar.

1) Eine Mischung aus 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Ammoniakflüssigkeit löst das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.

2) Wässrige Ammoniakflüssigkeit löst, namentlich beim Erwärmen, das Harz vollkommen zu einer klaren Lösung.

Harter Manilla Copal.

2) Ammoniakflüssigkeit löst zum Theil oder das Harz quillt auf.

3) Ammoniakflüssigkeit löst bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand.

Copal (No. 52, 70. Archiv der Pharm. Band 210. S. 494 u. 496. 1877.)

3) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und giebt eine gallertartige Mischung.

Weicher afrikanischer Kugelcopal von Angola.

1) Die Mischung aus Alkohol und Ammoniak löst unvollkommen.

2) Ammoniakflüssigkeit löst das Harz entweder bis auf einen weissen pulverförmigen Rückstand oder giebt eine milchig trübe Lösung.

3) Bromlösung fällt Harz in Klumpen.

Kowrie Copal.

3) Bromlösung färbt allmählich grün.

Akra Copal.

3) Bromlösung färbt bräunlich oder entfärbt sich.

Weicher Manilla Copal.

2) Ammoniakflüssigkeit macht das Harz aufquellen und bildet eine durchscheinende gallertartige Mischung.

Copal (No. 68, 69, 85, 86. Wie oben.)

b) Aether-Alkohol löst unvollkommen.

aa) Die ätherische Lösung giebt mit dem 3 bis 4 fachen Vol. Alkohol eine trübe Mischung.

Gaboon Copal.

bb) Die ätherische Lösung bleibt auch nach Zusatz von 3 — 4 Vol. Alkohol klar.

1) Die Alkohol-Ammoniakmischung löst zum grössten Theil zu einer weissen milchartigen Flüssigkeit. Bromlösung färbt rothbraun.

Kieselcopal.

1) Alkohol-Ammoniak giebt dem Harze eine durchscheinende Gallerte.

2) Bromlösung färbt allmählich roth.

Sierra Leona oder Glascopal.

2) Bromlösung färbt gelblich oder grünlich braun.

Benin Copal.

Rother Angola Copal.

Zanzibar Copal.

Mozambique Copal.

Benguela Copal.

Madagascar Copal.

***) Eisenchlorid giebt keinen Niederschlag.

A. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine klare Mischung.

a) Die ätherische Lösung, mit Alkohol versetzt, wird trübe. Bromlösung färbt blau.

Harz von Euryops multifidus Decandolle.

b) Die ätherische Lösung mit Alkohol klar.

aa) Alkohol löst vollkommen. Eisenchlorid färbt dunkelbraun schwarz. Ammoniakflüssigkeit giebt eine klare Mischung.

1) Die Lösung in Alkohol ist roth gefärbt. Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine klare kirschroth gefärbte Mischung. Die Drogue enthält Zimmtsäure.

2) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Chloroformauszug ist farblos.

Harz von Xanthorrhoea quadrangularis.

2) Bleiacetat giebt eine Trübung, die beim Erwärmen nicht verschwindet. Chloroformauszug ist roth gefärbt.

Harz von Xanthorrhoea arborea.

1) Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare grün gefärbte Mischung. Keine Zimmtsäure.

Gelbes Xanthorrhoeaharz.

bb) Alkohol löst unvollkommen. Eisenchlorid färbt grünlich oder schwarz.

1) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Natroncarbonatauszug ist goldgelb gefärbt.

Gummigutt.

1) Bleiacetat giebt einen violett gefärbten Niederschlag. Natroncarbonatlösung ist violett gefärbt.

Gummilack.

B. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine trübe Mischung.

a) Die Drogue enthält Zimmtsäure.

aa) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Chloralreagens färbt sehr schwach grünlich.

Liquidambarbalsam.

bb) Bleiacetat giebt eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet. Chloralreagens färbt bläulich in blaugerändertes Violett übergehend.

Balsam von Liquidambar styraciflua.

cc) Bleiacetat giebt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht löst.

1) Die Drogue ist flüssig.

2) Eisenchlorid färbt dunkler. Chloralreagens hellviolett.

Flüssiger Tolubalsam.

2) Eisenchlorid färbt grün. Chloralreagens sehr schwach grünlich.

Flüssiger Storax.

1) Die Drogue ist fest.

2) Die ätherische Lösung wird durch Alkohol getrübt.
3) Chloroformauszug goldgelb mit grüner Fluorescenz. Bromlösung färbt roth.

Storax calamitus (mit Santelholz verfälscht).

3) Chloroformauszug gelb oder gelbbraun ohne Fluorescenz.
4) Eisenchlorid färbt grün.

Storax calamitus.

4) Eisenchlorid färbt bräunlich.

Storax calamitus.

2) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.
3) Eisenchlorid färbt grün.

Storax calamitus.

3) Eisenchlorid färbt bräunlich.
4) Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag.
5) Chloroformauszug ist roth gefärbt.

Storax calamitus antiq.

5) Chloroformauszug gelb oder gelbbraun.

Storax calamitus.

4) Bleiacetat giebt einen gelblichen Niederschlag.

Storax calamitus.

b) Die Drogue enthält keine Zimmtsäure.

aa) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine trübe Mischung. Chloralreagens färbt allmählich grünlich gelb.

Harz von Euphorbia Tiracalli.

bb) Die ätherische Lösung giebt mit Alkohol eine klare Mischung.

1) Die Drogue enthält Schwefel.
2) Giebt bei der trocknen Destillation Umbelliferon.
3) Salzsäure (von 1, 12 spec. Gew.) färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbroth. Chloralreagens grün.

Persisches Sagapen.

3) Salzsäure färbt blau violett, Chloralreagens rosenroth in himbeerroth und violett.

Levantisches Sagapen.

3) Salzsäure färbt nicht. Die Lösung der Drogue ist gelbbraun gefärbt und besitzt eine blaue Fluorescenz. Salpetersäure (1,179) färbt das Gummiharz stellenweise malachitgrün.

Asa foetida (gewöhnliche).

2) Giebt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon.

3) Natroncarbonatlösung färbt sich in Berührung mit der Drogue hellbraun und wird der Auszug durch Essigsäure nicht verändert. Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Salpetersäure färbt nicht.

Asa foetida von Ferula alliacea.

3) Natroncarbonatlösung giebt eine nicht filtrirbare Emulsion.

4) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag, Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt grün.

Indisches Bdellium.

4) Bleiacetat giebt entweder sogleich oder nach einigen Minuten einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst. Jodlösung wird verändert. Chloralreagens rosa.

Afrikanisches Bdellium.

1) Die Drogue enthält keinen Schwefel.

2) Alkohol löst vollkommen.

3) Bleiacetat giebt einen Niederschlag. Die gelbbraune Lösung in Schwefelsäure giebt mit Alkohol eine klare violettgefärbte Mischung.

Orenburgerharz.

3) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag. Die braune Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine braune trübe Mischung.

Rakasirbalsam.

2) Alkohol löst unvollkommen.

3) Aether-Alkohol löst vollkommen. Chloralreagens färbt allmählich dunkelgrün. Petroleumäther löst bis auf einige Flocken (Krystalle).

Gurjunbalsam.

3) Aether-Alkohol löst unvollkommen.

4) Giebt bei der trocknen Destillation Umbelliferon.

5) Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges wird sowohl von Salzsäure, als auch von Chloralreagens gefärbt.

6) Salzsäure färbt gelbroth. Chloralreagens grün.

Persisches Galbanum.[1]

6) Salzsäure färbt roth violett. Chloralreagens fast missfarbig grün mit rosa Rändern.

Levant. Galbanum (wie es jetzt im Handel).

6) Salzsäure färbt blauviolett. Chloralreagens carminroth.

Levant. Galbanum (ältere Handelssorte).

5) Salzsäure färbt nicht. Chloralreagens hellbraun.

Afrikanisches Ammoniak.

4) Giebt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon.

5) Chlorkalklösung färbt das Gummiharz orangegelb.

---

1) Siehe Vergleichende Untersuchungen etc. in Pharm. Zeitschrift für Russland 1875. pag. 225 und Etude comparative du Galbanum et de la gomme Ammonique etc. Paris 1876.

Persisches Ammoniak.

5) Chorkalklösung färbt nicht.

6) Bleiacetat giebt keinen Niederschlag.

7) Jodlösung wird verändert.

8) Der Natroncarbonatauszug ist farblos und wird durch Essigsäure (beim Uebersättigen) nicht getrübt. Chloralreagens färbt graubraun.

Olibanum.

8) Natroncarbonatauszug gelbbraun gefärbt und wird beim Uebersättigen mit Essigsäure entweder trübe oder nicht. Chloralreagens färbt missfarbig braun violett.

Ladanum.

7) Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt nicht.

Indische Myrrha.

6) Bleiacetat giebt einen Niederschlag.

7) Bromlösung färbt rothviolett. Chloralreagens prachtvoll violett.

Gewöhnliche Myrrha.

7) Bromlösung färbt nicht oder bräunlich.

8) Eisenchlorid färbt dunkelgrün. Chloralreagens keine Veränderung. Der Petroleumätherauszug hinterlässt beim Verdunsten eine ölige Substanz.

Opopanax.

8) Eisenchlorid färbt bräunlich.

9) Der Natroncarbonatauszug, welcher schön gelb gefärbt ist, wird beim Uebersättigen mit Essigsäure nicht verändert. Chloralreagens färbt schwach grünlich gelb. Petroleumätherauszug hinterlässt beim Verdunsten Krystalle.

Euphorbium.

9) Essigsäure fällt beim Uebersättigen des gelbbraunen Natroncarbonatauszuges Harz

in Flocken. Chloralreagens färbt rothviolett mit blauem Rande.

Ladanum.

7) Bleiacetat giebt eine sehr geringe Trübung, welche beim Erwärmen nicht verschwindet. Natroncarbonatlösung giebt eine milchartige Mischung, die sich nicht filtriren lässt.

Archipin.

Zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst Kaliumbichromat.

Von Dr. Emil Pfeiffer in Jena.

Diese Bestimmung des Salpeters wurde 1861 von Persoz veröffentlicht[1] und seit jener Zeit in deutschen Zeitschriften wiederholt besprochen; so auch in „Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie I. 85.“

Wenn schon die im Laboratorium von Fresenius mittelst derselben ausgeführten Bestimmungen genaue Resultate ergaben, so sah man sich doch nicht veranlasst, ihr deshalb eine besondere Empfehlung zu widmen.

Auch Rose in seinem Traité complet de Chimie analyt. 1862. giebt dem Schmelzen mit Kieselerde den Vorzug; so kommt es, dass, wenn man sie in den wissenschaftlichen Laboratorien auch nicht geradezu vergessen hat, man dennoch meistentheils andre Methoden, wie die durch Reichardt und Schulze bequem gemachte Bestimmung als Stickoxyd, oder die Ueberführung in Ammoniak nach Siewert zur Anwendung bringt.

Als mir s. Zeit die chemische Leitung einer bedeutenden Salpeterfabrikation oblag, habe ich eine grosse Anzahl Bestimmungen mittelst Kaliumbichromat ausgeführt, die durch die vollkommene Analyse des Produktes eine Controle boten, und glaube daher auf meine Erfahrung gestützt diese

---

1) Repert. de Chimie appliquée 1861. 253.

Methode ganz besonders empfehlen zu sollen, da ich, und unter meiner Anweisung auch in der Analyse ungeübte Personen, meistens bis auf $^1/_{10}$ Procent genaue Resultate erhielten.

Nach Persoz soll das salpetersaure Alkali mit seinem doppelten Gewicht gepulverten, trockenen Kaliumbichromats geschmolzen werden; hier habe ich in zweifacher Beziehung Ausstellung zu machen, in welcher ich das wesentlichste Hinderniss für die allgemeinere Verbreitung dieser Methode zu finden glaube.

Erstens ist die doppelte Menge des Kaliumbichromates zwar ausreichend zur Zersetzung der gewöhnlich vorkommenden salpetersauren Salze, die Entfernung der Salpetersäure geht aber viel leichter vor sich, wenn man statt dessen die drei- bis vierfache Menge des Kaliumbichromates anwendet, in Folge dessen auch die Gefahr einer Reduction der Chromsäure sich vermindert.

Zweitens ist es aber unnöthig, das Kaliumchromat zu pulverisiren (eine Operation, durch die leicht Feuchtigkeit eingeführt werden könnte), vielmehr führt vorläufiges Schmelzen allein und am einfachsten das Product in die zur Anwendung günstigste Form über.

Wird nämlich Kaliumbichromat bei möglichst geringer Hitze geschmolzen, bis es in ruhigen Fluss gekommen und dann die Flamme entfernt, so erstarrt es krystallinisch. Geschah das Schmelzen in einem dünnwandigen Platinschälchen, so zerfällt nach dem weitern Erkalten das immer noch heisse Kaliumbichromat, beim geringen, wechselsweisen Druck gegen die Wandungen der Schale, in prismatische Theilstückchen.

Der angenehmern Handhabung halber hält man das $K^2 Cr^2 O^7$ auch gleich in dieser Form vorräthig.

Für das Schmelzen mit dem Nitrat wendet man in Frankreich besondere, dünn- und gradwandige Platintiegel mit nahezu flachen Böden an, deren Tiefe fast zwei Mal so viel als der Durchmesser beträgt und deren oberer Rand ringsum ausgefranzt ist, um der salpetrigen Säure Raum zum Entweichen zu gewähren.

Der ebenfalls dünnwandige Deckel ist schalenförmig nach innen gewölbt und sitzt mit einem schmalen, flachen Rande auf.

Man kann sich jedoch einfach des gewöhnlichen Platinschmelztiegels bedienen, dessen Deckel durch Unterlegen eines Dreiecks aus dünnem Platindraht ringsum einen geringen Abstand erhält, etwa 2 mm. vom obern Rand des Platintiegels entfernt.

Die Operation geschah nun in der Weise, dass 2 g. des fraglichen Salpeters in diesem Platintiegel erhitzt wurden, bis Schmelzung eintrat, worauf man mit aufgelegtem Deckel und Platindreieckchen im Trockenglase erkalten liess.

Inzwischen war in einem dünnwandigen Platinschälchen eine ungewogene, das 3- bis 4fache des Salpeters betragende Menge Kaliumchromat zum Schmelzen gebracht worden. Dieses geht sofort sehr ruhig, ohne Entwickelung von Bläschen, vor sich, wenn das Product, wie oben angedeutet, bereits ein Mal geschmolzen worden war.

Man lässt dasselbe nun entweder ebenfalls im Trockenglase erkalten, oder wartet den Moment ab, wo die Abkühlungen an der Luft so weit gediehen, dass man das Product ohne einen Fehler zu begehen wiegen kann, ohne dass es doch Zeit gehabt, bereits wieder Feuchtigkeit anzuziehen.

In diesem Zustande wird das durch Drücken der Schalenwandung abgelöste Kaliumbichromat auf den aus dem Trockenglase genommenen Salpeter oben aufgegeben.

Sollte vom Salpeter eine Wasserbestimmung vorgenommen werden, so musste natürlich zuvor die Wägung geschehen; in diesem Falle thut man gut, das $K^2 Cr^2 O^7$ noch etwas heiss aufzugeben und den mit Deckel und Dreieckchen bedeckten Tiegel erst wieder im Trockenglase erkalten zu lassen.

Mit demselben Zubehör wird der Tiegel dann genau tarirt und nachdem das Platindreieckchen unter den Deckel geschoben, der Wirkung einer Spiritus- oder Gasflamme ausgesetzt. Die sorgsamste Regulirung dieser Erhitzung bildet nun fast die einzige Bedingung für das Gelingen des Versuchs.

Anfangs darf nur ein kleines Flämmchen angewendet werden, das mit seiner Spitze den Boden des Tiegels noch nicht berührt. Wird dies versäumt, so steigt die Masse, spritzt stark gegen den Deckel und es können dann auch Verluste durch Herausspritzen oder Uebersteigen vorkommen.

Nach kurzer Uebung gelingt es sofort, der Flamme die richtige Grösse zu geben, so dass man den Versuch für eine Viertelstunde sich selbst überlassen kann, während welcher Zeit der grössere Theil der Salpetersäure ausgetrieben wird, ohne dass dabei mehr als Spuren der Masse durch Spritzen an den Deckel gelangen.

Um die nun kaum noch bemerkbare Einwirkung des Bichromates zu verstärken, wird es nöthig, die Flamme ein wenig zu vergrössern, was bald darauf noch ein oder zwei Mal zu wiederholen ist.

Nach jeder Vergrösserung der Flamme muss die Masse eine Zeit lang überwacht werden, bis die Einwirkung wieder in ruhigen Gang gekommen ist.

Es wird dann die bei weitem grösste Menge der N^2O^5 entfernt sein und das Austreiben des Restes bedarf einer Temperatur, die sich der dunkeln Rothglühhitze nähert und die fortgesetzt wird, bis die Masse ohne weiteres Entweichen von salpetrigen Dämpfen ruhig fliesst, wobei auch etwaige Spritzchen am Deckel schmelzen und in die Masse zurückfallen.

Der spaltförmige Zwischenraum zwischen dem Rand des Tiegels und dem Deckel lässt genügend Licht in den Tiegel fallen, um ein, sich auch durch ein besonderes Geräusch ankündigendes Steigen der Masse zu beobachten; gegen Ende kann aber der Deckel mittelst seines lappenförmigen Ansatzes ein wenig gehoben werden, so dass man sich von dem ruhigen Fliessen und der dunkeln Rothgluth am Boden des Tiegels überzeugen kann.

Der Versuch ist dann als beendet anzusehen und nach geringem Erkalten wird der Tiegel mit aufgelegtem Deckel und Dreieckchen zum vollständigen Erkalten in das Trockenglas gebracht.

Der innere Rand des Tiegels, sowie der Boden des Deckels dürfen nur die braungelbe Farbe des geschmolzenen Kaliumbichromates zeigen; hat sich dort, oder gar am äussern Rand von Chromoxyd grüngefärbte Masse angesetzt, so muss der Versuch wiederholt werden, es kommt dies jedoch fast nur vor, wenn die Flamme zu gross gemacht wurde oder den salpetrigsauren Dämpfen nicht Gelegenheit zum prompten Entweichen geboten war.

An der vor dem Versuch festgesetzten Tara fehlt nun das Gewicht der entwichenen N^2O^5 und, wenn Alkalicarbonat zugegen war, auch das von dessen CO^2.

Letztere entweicht sogar noch vor der N^2O^5 und kann bei einiger Uebung getrennt bestimmt werden.

Weder Alkalichlorid noch das seltener beim Salpeter vorkommende Alkalisulfat erleiden bei diesem Versuche eine Veränderung, so dass derselbe für niedergrädige Producte ein gleich genaues Resultat wie für ein fast reines Product ergiebt.

Die Berechnung der Resultate einer Salpeteranalyse geschieht so, dass man die beim alkalischen Titre sich ergebende CO^2 von dem gefundenen Gewichtsverlust abzieht und den Rest als N^2O^5 zuerst mit dem durch $PtCl^4$ gefundenen Kalium verrechnet.

Etwaiger Ueberschuss von N^2O^5 kommt dann als Natriumnitrat in Rechnung, Ueberschuss an Kalium aber wird zuerst der SO^3, dann erst dem Cl und ein noch bleibender Rest erst der CO^2 zugetheilt.

Uebrigens wandte ich obige Bestimmungsmethode mit gleichem Vortheil für die Analyse zusammengesetzter Düngermischungen an, die neben den Alkalinitraten noch Superphosphat und selbst Ammoniaksalze oder unlösliche stickstoffhaltige organische Bestandtheile enthielten.

Nur in der wässrigen Lösung dürfen organische Bestandtheile nicht vorhanden sein.

Es wird dann so operirt, dass man je nach dem Gehalte an salpetersaurem Salz etwa 5 bis 10 g. des Gemisches mit

frischer feiner Kalkmilch kocht, dann filtrirt und heiss auswäscht.

Das Filtrat wird mit CO^2 behandelt, um noch gelösten Kalk auszufällen, dann verdunstet und zu einem geringen, gemessenen Volumen aufgefüllt.

Nach dem Filtriren durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas wird mittelst der Pipette eine genügende Quantität entnommen, wenn alkalisch, mit Salzsäure genau neutralisirt, dann gleich in dem für die Bestimmung der N^2O^5 zu verwendenden Platintiegel eingedunstet und vorsichtig bis zum Schmelzen des Alkalinitrates erhitzt.

Nach dem Erkalten des Tiegels im Trockenglase wird dann ganz, wie oben angegeben, verfahren.

Bei Gehalt an Ammoniaksalz thut man besser, dieses erst durch Kochen der wässrigen Lösung mit geringem Ueberschuss an Natriumhydrat oder Natriumcarbonat zu entfernen und dann erst die Kalkmilch zuzufügen.

Die Nichtgiftigkeit der Oxalsäure.

Von Demselben.

Dr. J. Uppmann hat in der Allg. med. Central-Ztg. 1877, 49 Versuche veröffentlicht, die den Beweis führen sollen, dass die bisherige Annahme, die Oxalsäure als Gift zu betrachten, eine irrige sei.

In drei auf einander folgenden Tagen wurden einem Hunde erst 0,2 g., dann 0,5 und zuletzt 1 g. derselben in Fleisch gehüllt eingegeben, ohne dass dieser darauf die geringsten Erscheinungen eines Uebelbefindens zeigte.

Um auf diese Versuche hin nicht vorzeitigen Schlüssen Raum zu geben, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die grosse Menge Kalkphosphat, die die Hunde im Normalzustande im Magen und Gedärmen zu haben pflegen (der ehemals als Album graecum auch medicinisch verwendete Hundekoth bestand bekanntlich fast nur aus Kalkphosphat)

sehr leicht die Oxalsäure in die Form von oxalsaurem Kalk übergeführt haben könnte.

Dass die Oxalsäure unter dieser Form in den Körper gebracht bei weitem milder wirkt, dürfte wohl aus dem Beispiel der in grossen Mengen als Gemüse genossenen Rhabarberstengel, und des Sauerampfers (als Oseille in Frankreich sehr beliebt) hervorgehen und wäre es nach Obigem wohl richtiger, statt eines Hundes ein Kaninchen diesen Versuchen zu unterwerfen.

B. Monatsbericht.

Zinkgehalt in Eisenglasuren.

Fleck macht darauf aufmerksam, dass sich bei Untersuchungen von Eisenglasuren und glasirten Eisenwaaren wohl immer die Abwesenheit von Blei, dagegen aber die Anwesenheit von Zink constatiren lässt und findet diese Verunreinigung nicht unbedenklich, da sich dieselbe in einem sechs- bis zehnprocentigen Essig, der in einem glasirten Eisengefäss gekocht wird (welche Operation in der Küche häufig vorkommt) schon ganz deutlich nachweisen lässt. Das Vorkommen des Zinks in den Eisenglasuren findet seine Erklärung in der der Glasurarbeit vorausgehenden Behandlung der Eisenflächen mit Chlorzinklösung als Beizmittel, und da diese Art der Behandlung des Eisens wohl in allen Fabriken, welche glasirte (emaillirte) Eisengeräthe herstellen, stattfindet, so wird man auch das Zink gelöst in sauren Flüssigkeiten wahrnehmen, die in derartig emaillirten Gefässen gekocht werden. (*Corr.-Blatt d. Ver. analyt. Chemiker. 1878. No. 5.*) *G. H.*

Reine Essigsäure.

Verdünnte Essigsäure ist als Essig schon seit Urzeiten bekannt, lange bevor noch andere Säuren entdeckt waren, als die, welche fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen. Da Essigsäure organischen Ursprungs und das Product der durch Hitze oder sonst bewirkten Veränderungen organischer Substanzen ist, so ist es schwierig, sie von andern Verbin-

dungen gleichen Ursprungs zu befreien, wie empyreumatische Oele u. dgl., ohne sie selbst in ihrer Zusammensetzung zu schädigen.

Die eine Methode besteht darin, sie mit einer Base, Natron oder Kalk, zu verbinden und das Salz bei einer Temperatur zu erhalten, bei welcher das Empyreuma theilweise zerstört wird. Dabei tritt aber leicht ein Verlust ein, weil bei Erhitzung bis zur gänzlichen Entfernung des Empyreumas auch das essigsaure Salz angegriffen wird.

In manchen Gegenden von Deutschland und Frankreich wird zur Herstellung des Acetats kohlensaurer Baryt angewandt, weil der essigsaure Baryt hoher Temperatur besser widersteht als essigsaures Natron.

Ein Theil der amerikanischen Essigsäure wird durch Destillation von essigsaurem Kalk mit einer stärkern Säure dargestellt oder aus amerikanischer Holzessigsäure. Erstere ist gewöhnlich von besserer Qualität und riecht angenehm.

Da eine vollständige Verkohlung des Empyreumas nur mit Gefährdung des Acetats erreicht werden kann, so findet man nur selten eine davon ganz freie Essigsäure.

Edward Gaillard untersuchte mehrere Specimina und fand, dass alle nach dem Neutralisiren und Mischen mit verdünnter Lösung von übermangansaurem Kali das Reagens durch ihren Gehalt an Empyreuma entfärbten. Eine delicate Probe ist der Geruch der Säure. Riecht sie angenehm und stechend, nicht räucherig oder brenzlich, so ist sie von einer grossen Menge Empyreuma frei. Soll sie zu empfindlichen Operationen, wie in der Photographie, dienen, so sollte sie in der Art geprüft werden, dass sie mit der gleichen Menge reiner Schwefelsäure versetzt wird, und wenn in einigen Stunden keine Färbung eintritt, kann die Essigsäure als rein angesehen werden.

Das Dispensatorium und die Pharmacopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika schreibt als Probe auf vorhandene Salpetersäure vor, die Essigsäure mit Silber zu digeriren, dann Salzzäure zuzusetzen, worauf bei Gegenwart von Salpetersäure sich Chlorsilber bildet. Gaillard findet, dass diese Probe selbst bei 1 oder 2 Procent Gehalt der Essigsäure an Salpetersäure nicht zutrifft. Er prüft in der Weise, dass er die Essigsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, das gleiche Volumen von Salpetersäure und Selen freier, reiner Schwefelsäure zusetzt, die Mischung erkalten lässt und dann eine concentrirte wässrige Lösung von Eisenvitriol vorsichtig hinzugiebt, so dass keine Vermischung entsteht. Wenn auch

nur eine Spur Salpetersäure vorhanden ist, so wird sich an der Berührungsgrenze beider Flüssigkeiten der bekannte dunkle Ring bilden.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der Essigsäure und ihre Ermittelung zeigt folgende Tabelle:

Verunreinigungen oder Verfälschungen.	Prüfung.	Rein.	Unrein.
1. Wasser.	Hydrometer.	Spec. Gew. 1,047.	Leichter.
2. Empyreumat. Oele.	Geruch. Kochen mit d. gleichen Volumen Schwefelsäure.	Angenehm. Geruch. Keine Färbung.	Empyreumatischer Geruch. Färbung.
3. Salpetersäure.	Die obige Eisenvitriolprobe.	Kein dunkler Ring an der Berührungsstelle.	Dunkler Ring.
4. Salzsäure.	Silbernitrat.	Kein Niederschlag.	Niederschlag.
5. Schwefelsäure.	Chlorbaryum.	Kein Niederschlag.	Niederschlag.
6. Schweflige Säure.	Schwefelwasserstoff.	Kein Niederschlag.	Milchige Trübung.
7. Blei.	Schwefelammonium.	Kein Niederschlag.	Schwarzer Niederschlag.
8. Kupfer.	Schwefelammonium.	Kein Niederschlag.	Schwarzer Niederschlag.
9. Kalk.	Oxals. Ammoniak.	Kein Niederschlag.	Weisser Niederschlag.
10. Ameisensäure.	Kochen mit dem gleichen Volumen Lösung von Silbernitrat oder salpeters. Quecksilberoxydul.	Kein Niederschlag.	Reduction der Nitrate zu Metall.

(*American Journal of Pharmacy. Vol. L. 4. Ser. Vol. VIII. pag. 293—295*). *R.*

Freie Schwefelsäure im Essig nachzuweisen.

Zum zuverlässigen und schnellen Nachweis kleinster Mengen Schwefelsäure im Essig benutzt Huber die Molybdänsäure; die Reaction beruht auf Bildung eines schwefelsauren Molybdänoxydes, welches in der Hitze farblos, in der Kälte aber blau ist. — Auf einem Platinbleche dampft man einige

Tropfen einer gesättigten ganz neutralen Lösung von molybdänsaurem Ammoniak zur Trockne ein, giebt ein paar Tropfen des zu untersuchenden Essigs darauf, erwärmt wieder langsam, lässt aber nur so viel verdunsten, dass die Masse noch feucht bleibt; nimmt man nun das Platinblech von der Lampe fort und kühlt dasselbe durch Daraufblasen ab, so erscheint, wenn freie Schwefelsäure im Essig war, sofort eine blaue Färbung, die wieder verschwindet, wenn man von Neuem erwärmt, aber bei neuer Abkühlung durch Blasen sich abermals deutlich zeigt. (*Corr.-Blatt d. Ver. analyt. Chemiker. 1878. No. 7.*) *G. H.*

Conservirung von Eis am Krankenbette.

Um kleinere Quantitäten Eis möglichst lange vor dem Schwinden zu bewahren, verfährt man auf die Weise, dass man ein Stück Flanell von 9—12 Zoll im Quadrat über einen Topf bindet, dasselbe bis zur Hälfte der Tiefe des Topfes becherförmig hineinstülpt und in diesen so gebildeten Sack das Eis in Stücken bringt, worauf man mit einem Stück Flanell bedeckt. Der Flanell muss weitmaschig sein, damit das entstandene Wasser leicht abfliesst und das Eis trocken bleibt. Es gelingt auf diese Weise, das Eis eine fast viermal längere Zeit ungeschmolzen zu erhalten, als wenn es lose im Topfe liegt. (*The Lancet; durch die Apotheker-Zeitung. 1878. No. 42.*) *G. H.*

Löslichkeit des Jodoforms in Aether.

Die Pharmac. Germanica giebt an, dass Jodoform in 20 Theilen Aether löslich sei, thatsächlich löst sich dasselbe aber schon in 5—5$^1/_2$ Theilen kalten Aethers vollkommen auf. Hager giebt zu dem

Collodium jodoformiatum,

das jetzt häufig verordnet wird und bei Arthritis, Rheumatismus etc. Anwendung findet, folgende Vorschrift: Rp. Jodoformii 1,0. Tritum agitando macerandoque solve in Collodii elastici 15,0. (*Pharm. Centralhalle 1878. No. 40.*) *G. H.*

Rasches Filtriren.

Schon seit längerer Zeit lege ich, sagt Dr. Ebermayer in der Chemiker-Zeitung, um rasch zu filtriren, Mouslin zusammengefaltet wie ein Filter in den Trichter und darauf dann das Papier. Die Flüssigkeiten gehen auffallend rasch durch das Filter. Ich habe dies anfänglich nicht angewandt, rasch zu filtriren, sondern um den Inhalt des Filters herausnehmen zu können, ohne fürchten zu müssen, das Filter zu zerreissen. Bei der Gelegenheit habe ich dann das rasche Durchlaufen beobachtet. — Hager bemerkt dazu, dass bekanntlich Flüssigkeiten auch durch doppelte Filter und bei Anwendung innen geätzter oder cannellirter Trichter rascher durchlaufen. (*Industrie-Blätter. 1878. No. 44.*) *G. H.*

Loewig'sche Patent-Thonerde.

Die Loewig'sche Patentthonerde ist eine feuchte, ungefähr 10 % wasserfreie Thonerde enthaltende Masse, die dargestellt wird, indem die durch Fällen von Thonerdenatron mittelst Kalk bereitete Verbindung von Thonerdekalk in Salzsäure gelöst und zu dieser Chlorcalcium und Chloraluminium enthaltenden Lösung ein gleiches Gewicht Thonerdekalk hinzugefügt wird; dadurch fällt alle Thonerde in gelatinöser Form zu Boden, wogegen aller Kalk als Chlorcalcium in Lösung bleibt. —

In Bezug auf die Verwendung dieses Fabrikats in den pharmaceutischen Laboratorien schreibt J. Müller in Breslau: Ich benutze diese jetzt in jeden Mengen und zu sehr billigem Preise aus der chemischen Fabrik Goldschmieden Loewig & Comp. sowohl in Goldschmieden bei Deutsch Lissa als auch in Dresden zu beziehende Patentthonerde 1) zur Bereitung des gereinigten Honigs: 10 Kilog. Honig werden im Zinnkessel mit 20 Kilog. Wasser erweicht, zu der leicht aufwallenden Flüssigkeit 300 g. mit Wasser zum dünnen Brei angeriebene Patentthonerde gefügt, nach nochmaligem Aufwallen das Ganze in einen Topf gebracht, über Nacht bei Seite gestellt, dann colirt und im Dampfapparat zur richtigen Consistenz eingedampft. Der so erhaltene Honig ist hellgelb, spiegelklar und hält sich ausgezeichnet. — 2) Zur Bereitung der essigsauren Thonerde, eines in der neuesten Zeit wieder als Antisepticum für chirurgische Zwecke so sehr empfohlenen Mittels, welches bis jetzt wohl meist auf

dem umständlichen Wege, „Fällen des Bleizuckers mit Alaunlösung, Abfiltriren und Hineinleiten von Schwefelwasserstoff zur Entfernung der geringen Menge in Lösung gebliebenen schwefelsauren Bleies“ dargestellt wird: 1 Kilog. der Patentthonerde wird mit 1 Kilog. Acidum aceticum dilutum Pharm. Germ. übergossen, das Ganze unter häufigem Umschütteln bei 40 — 60° 24 Stunden digerirt und die Flüssigkeit nach erfolgtem Absetzen von der immer vorhandenen geringen Menge nicht löslicher Thonerde abfiltrirt. Die klare Lösung enthält durchschnittlich 15 % essigsaure Thonerde gelöst und kann nun, je nachdem 2 % oder 5 % essigsaure Thonerdelösung verordnet, beliebig verdünnt werden. (*Pharmac. Zeitung. 1878. No. 79.*) *G. H.*

Ausmittelung von Mutterkorn im Mehl.

Zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl giebt Hoffmann-Kandel folgendes Verfahren an: 10 g. Mehl, 15 g. Aether und 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) werden unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 1/4 Stunde stehen gelassen, auf ein Filter gebracht und so lange mit Aether nachgewaschen, dass das Filtrat 10 g. beträgt. Wird dieses nun mit 5 Tropfen einer gesättigten wässrigen Natriumbicarbonatlösung zusammengeschüttelt, so scheidet sich letztere nach einer Minute am Boden des Gefässes wieder ab und ist kaum gefärbt, wenn das Mehl rein war (alle Chlorophyllfarbstoffe bleiben in der Aetherlösung), nimmt dagegen eine mehr oder minder schön violette Farbe an, wenn das Mehl Mutterkorn enthielt, denn sämmtlicher Farbstoff des letzteren geht in die Salzlösung über. Es gelingt auf diese Weise, bis 1/10 Procent Mutterkorn in Mehl nachzuweisen; auch für Brod (gröblich zerkleinerte, nicht getrocknete Brodkrumen) ist diese Methode anwendbar, nur hat für diesen Fall eine längere etwa 24 stündige Maceration statt zu finden. (*Pharm. Zeitg. 1878. No. 84.*)
G. H.

Ferrum albuminatum solutum.

Um ein Präparat von gleichmässiger Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften zu erzielen, empfiehlt Dr. J. Riehl das Verhältniss von 10 C. C. Albuminlösung = 1 g. trocknem Albumin zu 4,5 C. C. Eisenchloridlösung.

Die Darstellungsweise ist folgende: 10 g. trocknes Eieralbumin werden in 100 g. destillirtem Wasser gelöst und absetzen gelassen. Zu der klaren Lösung setzt man 3,2 g. Liq. Ferri sesquichlor. (der Russ. Pharm.) oder 2,4 g. (der Pharm. Germ.), welcher vorher mit der 10 fachen Menge Wasser verdünnt ist. Unter schwachem Erwärmen und starkem Umschütteln wird die völlig klare Lösung bewirkt. Dann wird mit 20 g. 90 % Weingeist versetzt, wobei sie sich nicht trüben darf, und verdünnt auf 200 g., wo die Flüssigkeit genau 0,033 % metallisches Eisen enthält.

Wird ein trocknes Präparat gewünscht, so wird die anfängliche Lösung bei gelinder Wärme zur Syrupdicke verdampft und auf Glasplatten aufgestrichen, bei nicht mehr als 40° ausgetrocknet. Die goldgelben Lamellen enthalten 3,34 % Fe. (*Pharm. Zeitschrift f. Russl. Jahrg. XVII. p. 193.*) *C. Sch.*

Das Rückschlagen des Bunsen'schen Brenners zu verhüten

verwendet E. Rennard einen fingerbreiten, 2—3 Zoll langen Streifen dünnen Kupferblechs, rollt dasselbe in doppelten oder dreifachen Windungen zusammen und steckt diesen Blechcylinder bis zur Hälfte in die obere Oeffnung des Brennrohres.

Für das Rückschlagen der Flamme giebt Verf. folgende Erklärung ab: Das im cylindrischen Brennrohre aufsteigende Gemisch von Gas und Luft entweicht aus der Oeffnung nicht mit gleicher Geschwindigkeit in allen Theilen; die äussere Fläche der Gassäule wird durch die Reibung an der Wand des Rohres in ihrer Bewegung aufgehalten, besitzt also eine geringere Bewegung als der mittlere Theil, wodurch Gegenströmungen entstehen müssen, welche bei schwachem Gasdruck die Veranlassung sind, dass die Verbrennung der äusseren Theilchen des Gasgemisches abwärts vor sich geht und ein Rückschlag erfolgt. Kommt noch hinzu, dass ein Rohr unten enger als oben ist, so wird sich diese Gegenströmung um so leichter einfinden. (*Pharm. Zeitsch. f. Russl. Jahrg. XVII. pag. 161.*) *C. Sch.*

Die anatomischen Charaktere des Blutes bei den Anämien.

Nach Hayem erkennt man bei den acuten Anämien an den Blutkörperchen keine besondere Veränderung. Bei den

chronischen Anämien fanden sich die rothen Blutkörperchen in ihrem Volumen, ihrer Farbe und Consistenz verändert, ferner fast immer eine Anzahl von Blutkörperchen, die kleiner sind, als die kleinsten Körperchen des normalen Blutes. Anderseits finden sich häufig ausserordentlich grosse zellige Elemente von 10—12 mm., zuweilen bis 14 mm. Durchmesser. Sie zeigen nicht deutlich die centrale Depression und sind schmäler im Vergleich zu gesunden Blutkörperchen. Eine gegebene Anzahl von Blutkörperchen soll weniger Farbstoff als die gleiche Menge gesunder Blutkörperchen enthalten.

Die Blutkörperchen gehen dabei aus der runden Form in eine ovuläre über; in noch schwereren Fällen haben sie die Form von Stäbchen, eines Ovals, das an einem der beiden Enden lang ausgezogen ist. Der Hämoglobingehalt soll bei Anämien mittleren Grades nur die Hälfte bis den 4. Theil, bei sehr intensiven Formen nur den 4.—8. Theil der normal vorkommenden Menge betragen. Es soll auch die Menge der rothen Blutkörperchen an und für sich, ganz abgesehen von dem verringerten Volumen in der Mehrzahl der Fälle, besonders in sehr schweren Formen, mit rapidem Verlauf herabgesetzt sein. Ihre Menge variirt häufig bei Anämien in sehr ausgesprochener Weise von einem Tage zum andern. Ausserdem findet sich durchaus keine Uebereinstimmung zwischen der Zahl dieser gefärbten Elemente und der färbenden Kraft, dem Farbstoffgehalt des Blutes. Die Färbekraft der jungen Blutkörper soll nemlich bald in stärkerem, bald in schwächerem Grade, stets aber geringer sein als die, welche durch die gleiche Zahl normaler Blutkörperchen dem Blut ertheilt wird. Was die Neubildung der rothen Blutkörperchen in Bezug auf die Quantität betrifft, so geht dieselbe oft kräftiger vor sich, als normal; dagegen entwickeln sich die gebildeten Elemente unvollständig oder normal weiter. Nur bei sehr intensiven Anämien beobachtet man eine Verlangsamung in der Ausbildung zugleich mit pathologischer Entwickelung der einzelnen rothen Blutkörperchen. Die weissen Blutzellen zeigen durchaus keine Veränderung. (*Compt. rend. P. 63. Centr. Bl. f. Chirurg. No. 45. Med. Chirurg. Rundschau. Jahrg. XIX. pag. 409.*) *C. Sch.*

Zur Deutung der während der Pilocarpin-Wirkung entstehenden Pulsbilder.

J. Sommerbrodt fand, wie auch schon Leyden u. A. auf Grund sphygmographischer Untersuchungen nachgewiesen

hatten, dass unter dem Einfluss der Pilocarpin-Wirkung die Höhe der primären Ascension des Pulses wächst, die Dicrotie erheblich zunimmt und zugleich eine Pulsbeschleunigung eintritt. Diese Aenderung des Pulses entsteht dadurch, dass die sicht- und fühlbare Erweiterung der peripheren Gefässe, als besondere Wirkung des Pilocarpins, Anhäufung von Blut in der Peripherie des Körpers, dadurch in derselben Zeiteinheit verminderten Rückfluss zum Herzen, dadurch Sinken des Blutdrucks und verminderte Zufuhr zu den arteriellen Gefässen veranlasst. (*Deutsch. Zeitschr. f. pract. Medic. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XIX. pag. 417.*) *C. Sch.*

Bildung der Hippursäure.

Unter den synthetischen Vorgängen, welche im Organismus durch Vereinigung gespaltener Molecüle unter Wasseraustritt stattfinden, ist die Bildung der Hippursäure aus Glykokoll und Benzoësäure bisher von zwei Seiten in verschiedener Weise beurtheilt worden. Kühne und Hallwachs nahmen an, dass die Hippursäure innerhalb der Lebergefässe durch eine Spaltung der Glykokollsäure aus der Benzoësäure entstehe. Meissner und Scheppard dagegen verlegten den Ort der Hippursäurebildung in die Nieren.

G. Bunge und O. Schmiedeberg wandten zur Auffindung der Hippursäure eine verbesserte Methode an, welche namentlich durch Rücksichtnahme auf die sehr grosse Löslichkeit der Hippursäure in Essigäther kleine Mengen dieser Verbindung mit Sicherheit nachweisen liess. Ausschluss des Leberkreislaufs hinderte die Bildung von Hippursäure nach Injection von Glykokoll und Benzoësäure nicht. Im normalen Blut findet sich niemals Hippursäure, ebensowenig im Extract normaler Frösche. Wurden jedoch Frösche, denen die Hippursäurebildner in den Rückenlymphsack gespritzt waren, einige Zeit darauf getödtet und zerhackt, so liess sich die Hippursäure in wohlausgebildeten Krystallen darstellen, auch wenn die Leber exstirpirt war. Die Leber kann demnach nicht der Heerd der Hippursäurebildung sein. Bei Fröschen fand sich auch nach Herausnahme der Nieren Hippursäure in kleinen Mengen, möglicher Weise, weil die Hautdrüsen dieser Thiere ebenfalls Hippursäure bilden. Beim Hunde dagegen ist die Bildung der Hippursäure nach Einführung von Benzoësäure und Glykokoll durchaus an das Vorhandensein und die Integrität der Nieren gebunden. Wurden die Nieren

herausgeschnitten, oder die Nierengefässe unterbunden, so blieb die Hippursäurebildung aus, welche unter normalen Verhältnissen in reichlichem Maasse zu Stande kam.

Die Verhältnisse und Bedingungen, unter welchen in der Niere die Hippursäurebildung stattfindet, zu studiren, wurde mit Glykokoll und Benzoësäure versetztes defibrinirtes Hundeblut durch die isolirte ausgeschnittene Niere hindurch geleitet. Stets fand sich in derartig behandeltem Blut Hippursäure. Wurde das Glykokoll fortgelassen, so verminderte sich die Quantität der gebildeten Hippursäure, aber es zeigte sich, dass dieselbe auch bei Durchleiten von lediglich benzoëhaltigem Blut in der Niere entsteht. Die Nieren behalten noch lange nach dem Tode ihre Fähigkeit, Benzoësäure in Hippursäure überzuführen.

Jedenfalls spielen bei der Hippursäurebildung die rothen Blutkörperchen eine wesentliche Rolle, denn das durchgeleitete Blut konnte nicht durch Säuren oder verdünnte Kochsalzlösung ersetzt werden. Wenn auch noch nicht erwiesen ist, worin ihr Antheil bei der Hippursäurebildung beruht, so liegt es doch nahe, anzunehmen, dass ihr Charakter als Sauerstoffträger hier von Bedeutung ist. (*Arch. f. exp. Pathol. II. 232. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XIX. p. 344.*) *C. Sch.*

Ersatz für Gutta-Percha.

Der sogenannte Sternapfelbaum, welcher an den Küsten des Amazonen- und Orinocostromes wächst, liefert das Balata, ein dem Gutta-Percha ganz ähnliches Product, welches auch schon als solches versandt wird. Jeder Baum liefert jährlich $^1/_3$ bis $^1/_2$ Kilo davon. Es ist geschmacklos, von gleichem Geruch wie Gutta-Percha, wird bei 50° C. plastisch, schmilzt bei 150° C., theilweise in Alkohol und Aether löslich, vollständig in warmem Terpenthinöl, Benzol- und Schwefelkohlenstoff, beim Reiben electrisch werdend. Kaustische Alkalien und concentrirte Salzsäure wirken nicht darauf ein, erwärmte concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure dagegen heftig. (*New Remedies. June 1878. 192.*) *O. F.*

Bestimmung des Morphiumgehaltes des Opiums.

Georg D. Hays empfiehlt folgende Methode: Das Opiuminfusum wird mit Chlorcalciumlösung versetzt und vorsichtig zur Consistenz eines dünneren Extractes abgedampft, dies

dann mit Wasser aufgenommen, filtrirt (der mekonsaure Kalk bleibt zurück), der Rückstand ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung von salzsaurem Morphium wird mit Thierkohle entfärbt, ziemlich weit abgedampft und vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, nach 24 Stunden wird das herauskrystallisirte Morphium in einem Filtrum gesammelt, gewaschen und getrocknet. (*New Remedies. July 1878. 194.*) *O. F.*

Swan und Procters Patent

zur Reinigung des Opiums beruht auf weiter nichts, als mittelst einer Mischung von Chloroform und Aether das Narcotin auszuziehen. (*The Chemist and Druggist. July 1878. 310.*) *O. F.*

Phosphorsaures Berberin.

Henry B. Parsons und Th. J. Wrampelmeier erhielten es durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit phosphorsaurem Kalk oder Baryt, Abfiltriren, Abdampfen bis zur Trockniss, Ausziehen mit Alkohol, welcher das Salz beim Abdampfen als flockiges canariengelbes Pulver zurücklässt. Aus kochender alkoholischer Lösung kann es in prismatischen Krystallen erhalten werden.

Es ist in Wasser leicht löslich, ebenso in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether und Chloroform.

Sie geben dafür folgende Formel:

$$C^{20}H^{17}NO^4, 7H^3PO^4 + 4H^2O.$$

(*New Remedies. August 1878. 228.*) *O. F.*

Neutrales Chinintannat,

welches geschmacklos ist, wird bereitet wie folgt:

Chininsulfat 1 Thl. wird in Wasser mit Hülfe etwas SO^4H^2 gelöst und das Chinin durch Natron gefällt. Mit Wasser ausgewaschen, wird es in 10 Thln. Alkohol von 0,828 sp. Gew. gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad mit einer hinreichenden Menge warmen Wassers gemischt, ohne dass Chinin gefällt wird.

Diese Chininlösung wird nach und nach und unter beständigem Umrühren in eine Tanninlösung geschüttet, welche aus

3 Thln. Tannin und 60 Thln. destill. Wasser bereitet wurde; nachdem das Ganze 15 Minuten auf einem Wasserbade erwärmt wurde, wird es auf ein Filter gesammelt und so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos und frei von jedem bitteren und adstringirenden Geschmack ist, und besonders, bis es aufhört, wolkig zu werden, wenn es sich abkühlt.

Das auf dem Filter zurückbleibende Chinintannat wird getrocknet.

Das sich aus dem Filtrat und Abwaschwasser nach dem Erkalten ausscheidende Chinintannat ist sehr bitter.

Saures Chinintannat geht nemlich, wenn es mit kochendem Wasser ausgewaschen wird, in gewöhnliches Tannat über und bleibt auf dem Filter. (*The pharmacist. Bd.* X. *S. 282.*) *Bl.*

Ueber Chininsurrogate

berichtet O. Hesse. Vor einiger Zeit wurde behauptet, die in Australien in grosser Menge wachsende Alstonia constricta enthalte in ihrer Rinde Chinin. Palm hat aber (Viertelj. f. pr. Pharm. 12, 161.) diese Rinde chemisch untersucht und daraus den Bitterstoff Alstonin abgeschieden, der weder eine Aehnlichkeit mit dem Chinin hat, noch überhaupt zu den Alkaloïden zählt.

Ebensowenig enthält die sogenannte Ditarinde von Alstonia scholaris Chinin. Das aus der Ditarinde erhaltene Ditaïn ist überhaupt kein Alkaloïd, sondern nur ein Extract, welches nach Versuchen von Harnack wie Curare wirkt, weshalb die Anwendung von Ditaïn als Fiebermittel wohl nicht ohne Gefahr für die Patienten sein dürfte. Es enthält ganz geringe Mengen Ditamin. Auf Java wurde früher zur Heilung von Fiebern ebenfalls Alstoniarinde verwandt, die von Alstonia spectabilis stammte. Sie enthält Alstonamin, welches wahrscheinlich zum Ditamin in derselben Beziehung steht, wie z. B. Conchinin zum Chinin.

Ebensowenig enthält die Rinde von Crossopteryx febrifuga, eines im Sudan heimischen Baumes, Chinin. Hesse erhielt aus dieser Rinde 0,018 % eines Alkaloïds, welches er Crossopterin nennt. Das Crossopterin ist von allen Chinaalkaloïden verschieden.

Was den vermeintlichen Chiningehalt der Crossopteryxrinde betrifft, so ist diese Angabe vielleicht darauf zurück-

zuführen, dass ein wässriger Auszug derselben blau fluorescirt. Allein diese blau fluorescirende Substanz lässt sich der basisch gemachten Lösung nicht mit Aether entziehen. (*Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1546.*) *C. J.*

Zur Untersuchung des Wassers.

Bellamy hat gefunden, dass der in einem Wasser aufgelöste Sauerstoff bei gleichzeitiger Gegenwart organischer Körper mit der Zeit an Menge abnimmt und dass dafür eine äquivalente Menge Kohlensäure gebildet wird. Es wird daher die Untersuchung der Wässer auf die in ihnen aufgelösten Gase sehr davon abhängen, wie lange dieselbe nach dem Aufsammeln des Wassers vorgenommen wird. Das sicherste Resultat würde jedenfalls erhalten werden, wenn man ein zu untersuchendes Wasser sofort bei der Aufsammlung auskochen würde und das ausgetriebene Gas sofort untersuchte. Da dies in der Praxis nicht auszuführen ist, so hat Bellamy nach Mitteln gesucht, um diesen Einfluss der organischen Körper zu beseitigen und kam zu dem Resultat, dass ein Zusatz von Alaun- oder Zinksulfatlösung und Ammoniak zu einem sauerstoffhaltigen, mit organischen Stoffen verunreinigten Wasser die Sauerstoffmenge während mindestens 14 Tage constant erhalte.

Er erklärt die Wirkung des Zusatzes, indem er angiebt, dass die Thonerde oder das Zinkoxyd mit den organischen Substanzen einen unlöslichen Lack bilden, der nicht im Stande sei, freien Sauerstoff aufzunehmen.

Durch eine grössere Tabelle beweist der Verfasser, dass die Resultate von Untersuchungen an der Quelle mit denen unter Zusatz der genannten Mittel erst nach längerer Zeit ausgeführten vollkommen übereinstimmen, während die Sauerstoffmenge in dem gleichen Wasser unter den gleichen Verhältnissen ohne den Zusatz der Aufbewahrungszeit entsprechend sich verringert hat. (*Journal de Pharm. et de Chimie. IV. Série. Tome 26. pag. 324—329.*) Dr. *E. H.*

Bericht des Professors Nichols an die Wasser-Commission in Springfield.

Professor Nichols fand in den Wasserreservoiren Anfang April Eier von Daphnia, später zahlreiche Algen. Die

Vermehrung der suspendirten Bestandtheile durch dieselben wird in einer Reihe von Analysen nachgewiesen.

Obgleich das Wasser durch die in den Röhren verfaulten kleinen Algen eine grünliche Farbe und einen vegetabilischen Geschmack angenommen hatte, so waren doch wenig Klagen darüber zu vernehmen und keinesfalls ist es gesundheitsschädlich gewesen. Es ist deshalb sehr die Frage, ob eine Abänderung die Kosten, welche sie machen würde, werth ist.

Die Röhren tiefer in den Teich zu legen, würde keine radicale Hülfe sein, da sich Algen u. dergl. auch in der Tiefe finden.

Das Filtriren des Wassers durh Sand, das sogenannte „natürliche Filtriren,“ in grösseren Städten Englands vielfach angewandt, würde für das Ludlow-Reservoir das einzig passende Verfahren sein. Es würden dann 3 ausgemauerte Bassins von ca. 27,000 □Fuss und 10 Fuss Tiefe, eine Anzahl Arbeiter und ein Sachverständiger nöthig sein.

Es ist unbedingt erwiesen, dass durch die Methode des Sandfiltrirens eine kleine Portion der Pflanzenkörper entfernt wird, in einem besonders heissen Sommer jedoch wird der verdorbene Geschmack desselben nicht zu entfernen sein. Zur Probe wurde durch Mr. Hancock ein Versuch im Kleinen angestellt, er schichtete 12 Zoll feinen und 12 Zoll groben Sand, je 6 Zoll feinen, mittleren und groben Kies und 12 Zoll Steinbrocken und liess darauf Wasser fliessen. Nach Beendigung des Versuches ergab sich, dass der Sand eine Menge organischer Bestandtheile enthielt, auch die Resultate der chemischen Analyse fielen günstig aus, doch liess sich der Geschmack des Wassers nicht mit dem reinen Wassers vergleichen. Das Gutachten schliesst:

Ich bin gefragt worden, ob das verschiedene Brunnenwasser der Stadt Springfield dem unfiltrirten Ludlow-Wasser vorzuziehen sei, ich muss diese Frage verneinen, denn dieses ist weniger hart als das Ludlow-Wasser und enthält auch weniger organische Stoffe, ist also selbst zum Waschen und Kochen geeigneter.

Das Wasser in den Färbereien, Druckereien und Bleichereien

muss nach Dr. A. Kielmeyer vor Allem in der nöthigen Menge vorhanden sein und es ist deshalb fliessendes Wasser für die Anlage einer solchen Fabrik sehr nöthig. Daneben

kommen aber auch die Eigenschaften des Wassers in Betracht, Klarheit und Durchsichtigkeit sind Hauptbedingungen für seine Verwendbarkeit. Da nicht nur durch andere Fabriken, sondern auch durch Regengüsse Trübungen und Färbungen eintreten, so ist für passende Filtrirvorrichtungen zu sorgen.

Die Nüancirungen, welche gewisse gefärbte Stoffe bei längerem Aufenthalt in hartem Waschwasser erleiden, sind bekannt. Cochenilleroth und Holzroth auf Wolle oder Baumwolle erhalten in solchem Wasser einen bläulichen Stich, der ihrer Lebhaftigkeit bedeutend schadet. Auch das echte alte Krapproth und Krapprosa, sowie das moderne Anilinroth und -rosa entziehen sich dem Einfluss des kalkhaltigen Wassers nicht. Dagegen wird das Corallinroth durch kalkhaltiges Wasser nicht verändert. Erheblicher sind die Schwierigkeiten, welche die temporäre Härte des Wassers in der Farbflotte hauptsächlich der Baumwollfärberei mit sich bringt. Für die Krapp- und Garancinefärberei, wie für das Färben mit künstlichem Alizarin ist allerdings ein bestimmter Kalkgehalt des Wassers nicht nur nicht schädlich, sondern sogar erforderlich und muss deshalb, wenn nicht vorhanden, zugefügt werden. Am geeignetsten ist dann die Zufügung des essigsauren Kalks. Schwefelsaurer Kalk liefert beim Färben mit Garancine schlechte ungleiche Töne, während ein Zusatz von schwefelsaurem Natron keinen Einfluss ausübt. Nach Ansicht des Verfassers wäre die vortheilhafteste Correction eines Gyps oder schwefelsaure Magnesia enthaltenden Wassers essigsaurer Baryt. Um den überschüssigen kohlensauren Kalk unschädlich zu machen, eignet sich, besonders für Seifebäder, die Oxalsäure. (*Dinglers Journ. B. 228. H. 1.*) Dr. *E. G.*

Fäulnissfähige organische Substanz im Trinkwasser.

Gustav Bischof benutzte als Reagens auf fäulnissfähige organische Substanz im Wasser frisches Fleisch, da die geringsten, durch Fäulniss in ihm hervorgebrachten Veränderungen sehr leicht durch den Geruch erkannt werden können. Die Versuche wurden zugleich mit der Absicht angestellt, Substanzen, welche zu Verbesserung des Wassers dienen könnten, aufzufinden.

Das Fleisch wurde auf den durchbohrten Boden eines Steingutgefässes gebracht, sodann mit der zu prüfenden Substanz überschichtet und Wasser zugebracht. Das Gefäss wurde in kochendes Wasser gebracht, um etwa im Fleisch

vorhandene Pilzkeime zu zerstören. Dann wurde Wasser einer Londoner Leitung im immerwährenden Strahle so zugeführt, dass dasselbe die filtrirende Schicht passiren musste, um zu dem Fleisch zu gelangen. Die Versuche ergaben, dass Eisenschwamm das geeignetste Material ist, um Wasser von allen fäulnissfähigen Organismen zu befreien. In einem mit Eisenschwamm beschickten Gefäss war das Fleisch, nachdem 4 Wochen lang Wasser durchgelaufen war, noch frisch und hart.

Es scheint, dass die Bacterien dauernd unschädlich gemacht werden, wenn sie in Wasser durch Eisenschwamm filtriren. Gossenwasser, durch genanntes Material hindurchgegangen, ist seit nunmehr fünf Jahren noch vollkommen klar.

Verfasser glaubt, dass die Wirkung des Eisenschwamms auf organische Substanz grossentheils in einer Reduction von Eisenhydroxyd durch organische Unreinigkeiten im Wasser besteht. Eisenhydroxyd bildet sich stets im oberen Theile eines Eisenschwammlagers, wenn Wasser durch dasselbe hindurchgeht. Das Eisenhydroxydul aus der Reduction durch organische Substanz kann wieder durch den in Wasser gelösten Sauerstoff oxydirt werden und so werden diese beiden Reactionen sich wiederholen.

Hierdurch wird es auch erklärt, weshalb die Wirkung des Eisenschwammes so lange vorhält. Möglicherweise werden auch jene niedrigen Organismen, von welchen man annimmt, dass sie die Ursache gewisser Epidemien sind, unschädlich gemacht, wenn das Wasser, welches sie enthält, durch Eisenschwamm filtrirt wird.

Um den letzten Satz festzustellen, bedarf es jedenfalls noch zahlreicher Versuche. (*Dingl. Journ. B. 227. H. 5.*)

Dr. *E. G.*

Zur Analyse des Butterfettes.

M. Kretzschmar hat im Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation Bonn die Hehner'sche Methode der Butteruntersuchung einer Reihe von Controlversuchen unterzogen. Die Hehner'sche Methode beruht bekanntlich auf Bestimmung der in Wasser unlöslichen Fettsäuren der Butter. Hehner erhielt bei Verseifung von reinem Butterfett mit wässrigem Kalihydrat 85,4 — 86,2 % unlösliche Fettsäuren, bei Anwendung alkoholischer Lauge 86,5 — 87,5 resp. 88 % und nimmt letzteren Procentsatz als den höchst möglichen an. Da alle anderen, auf dieselbe Weise untersuchten Fette durchschnittlich 95,5 % liefern, so scheint einer auf diesen Grund-

lagen beruhenden Butteruntersuchung kein Hinderniss im Wege zu stehen. Kretzschmar hatte aber nur bei der Untersuchung thatsächlich reiner Butter folgende Resultate:

	Reines Butterfett.			
	Summe der wasserunlöslichen Fettsäure.			
	I	II	III	IV
Die Butter war frisch hergestellt und untersucht im	89,34 Juni	89,45 Juli	89,57 August	89,20 % Nov.

Zwei andere Sorten Butter gaben folgende Procente:

A	B
89,1 %	89,5 %
88,8 %	89,6 %

Kretzschmar folgert hieraus, dass die von Hehner gegebene Grenzzahl 88 % zu niedrig gegriffen ist.

Nach der Hehner'schen Methode untersuchte andere Fette gaben folgende Resultate:

Kunstbutter	95,5 % und	95,1 %
Schweinefett	95,8 - -	95,5 -
Menschenfett	95,4 - -	95,2 -
Ricinusöl	95,9 -	

Aus seiner Untersuchung zieht der Verfasser den Schluss, dass

1) eine Unterscheidung ächter von gefälschter Butter nach der Hehner'schen Methode ausführbar ist, dass jedoch

2) eine Butter erst dann als verfälscht zu betrachten ist, wenn ihr Gehalt an in Wasser unlöslichen Fettsäuren 90 % überschreitet. (*Ber. d. d. chem. Ges. X, 2091.*) *C. J.*

Reinigung der Kohlensäure zur Mineralwasserfabrikation.

Mehu theilt mit, dass man eine von unangenehmem Geruch oder Geschmack absolut freie Kohlensäure erhält, wenn man dieselbe durch Waschen mittelst einer Kaliumpermanganatlösung reinigt. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. IV. Série. Tome XXVII. pag. 290 u. 291.*) Dr. *E. H.*

Was ist Wein?

In der Versammlung deutscher Weininteressenten am 10. Dec. 1877 wurde eine Commission eingesetzt, um den Begriff eines Weines, namentlich auch hinsichtlich der zu

erwartenden Gesetze, genau festzustellen. Dieselbe bestand aus den Herren Prof. Freitag zu Bonn, W. Holtzheuer in Magdeburg, J. H. le Goullon in Cassel, O. Schulz in Hannover und Dr. H. Zerenner in Magdeburg.

Der jetzt vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammen:

I. Wein ist das Getränk, welches entsteht, wenn man den Traubensaft, wie ihn die Natur liefert, bestimmungsgemäss und gewerbegerecht vergähren und sich klären lässt.

a. Bestimmungsgemäss ist beim Wein eine Herstellungsart und Behandlung, welche bezweckt, den Traubensaft in Wein überzuführen und als solchen geniessbar zu machen.

b. Gewerbgerecht ist die bestimmungsgemässe Herstellung und Behandlung des Weines, welche sich auf die in II. a. und III. als erlaubt bezeichneten Maassnahmen beschränkt; diese können entsprechend den Fortschritten der Technik und Wissenschaft modificirt werden.

II. Im Weine soll kein Bestandtheil willkürlich und einseitig vermehrt werden dürfen.

a. Beim Traubensaft ist es jedoch gewerbegerecht — wenn der Zuckergehalt desselben so zurückgeblieben ist, dass er die Entstehung eines halt- und trinkbaren Weines nicht verbürgt — demselben vor resp. bei Beginn der Gährung eine gährungsfähige, von fremden Bestandtheilen freie Zuckerart bis zur Erreichung des, der Traubensorte normalen, Zuckergehaltes, auf jeden Fall aber nur bis zur Erreichung eines Zuckergehaltes von 18—20 % zuzusetzen und empfiehlt es sich, die aus solchem Moste gewonnenen Weine „regulirt“ zu nennen.

b. Alle anders, wie hier erörtert, hergestellten und behandelten, z. B. gallisirte, petiotisirte u. s. w. Weine, wie überhaupt alle Kunstweine, dürfen ebenfalls nur unter einer ihre Herstellung charakterisirenden Bezeichnung resp. dem Namen „**Kunstwein**“ in den Handel kommen und müssen diese Bezeichnung deutlich sichtbar auf der Etiquette tragen.

III. Bei der bestimmungsgemässen und gewerbegerechten Behandlung des Weines, welche das Filtriren, Klären, Haltbarmachen und das eventuelle Vermindern der Säure des Weines betrifft, dürfen nur reinste Materialien genommen werden und ist ein Zusatz gesundheitsschädlicher unbedingt auszuschliessen.

IV. Die Mischung verschiedener Weine von gleichen oder verschiedenen Jahrgängen, Verschnitt genannt, ist gewerbegerecht.

V. Der Wein ist möglichst nach dem Productionsort oder Land, event. auch der Rebsorte zu nennen und ist dringend die Einführung von Schutzmarken für alle Hochmarken und selbstständigen Weine zu empfehlen.

Ueberall da, wo die Etiquette den beschränkten Ort der Erzeugung nicht bezeichnen kann, sind die Namen von Weinbezirken oder Ländern zu verwenden und soll die Bezeichnung möglichst im Einklange mit den Eigenschaften und dem Preise des Weines stehen, welche letzteren sich gegenseitig bestimmen und entsprechen sollen. (*Denkschrift*, *Magdeburg 1878.*) *Rdt.*

Schwefelkohlenstoff mittelst Gelatine in einen festen Zustand überzuführen,

löst Cassius 100 g. Gelatine in 1000 g. Wasser, mischt bei einer Temperatur von 15 — 20° Schwefelkohlenstoff hinzu und lässt dann erkalten.

Die Gelatine nimmt bei dieser Behandlung CS^2 auf und es entstehen feste Stoffe, welche in Wasser aufbewahrt werden, um die Verdunstung zu verhindern.

Verf. glaubt, dass diese Masse vortheilhaft gegen Rebläuse angewandt werden könne. (*Répertoire de Pharmacie. Bd. V. pag. 652.*) *Bl.*

Zur Nachweisung des Arsen

in gerichtlichen Fällen lieferte C. Olszewski auch einen Beitrag. In seinem Aufsatz weist er zuerst auf einige Unbequemlichkeiten der Marsh-Berzelius'schen Methode, die allgemein zur Auffindung des Arsen in gerichtlich-chemischen Untersuchungen gebraucht wird, hin. Diese waren es, die ihn gezwungen, sein Augenmerk auf die 1860 von Bloxam veröffentlichte Methode (vermittelst des electrischen Stromes) zu richten. Mehrmals Bloxam's Untersuchungen wiederholend, gelangte Verf. zur Ueberzeugung, dass diese Methode zur Auffindung von arseniger Säure ganz zweckmässig ist, denn wenn auch nicht die ganze Menge der letzteren durch die Electrolyse in flüchtigen Arsenwasserstoff verwandelt wird, sondern sich theilweise in Form des festen Arsenwasserstoffs und theilweise auf dem Platinblech wie auch in der Flüssig-

keit selbst, ausscheidet, so ist man doch im Stande, selbst die geringsten Spuren arseniger Säure mittelst derselben zu entdecken. Auch ist man dabei stets vollständig überzeugt, dass der (gesetzten Fall's) entstandene Arsenspiegel nur von dem Untersuchungsobjecte und nicht von den angewandten Präparaten (z. B. Zn — bei der Marsh'schen Methode) herrühren kann. Endlich wird bei dieser Methode das Untersuchungsobject nie mit fremdartigen Stoffen verunreinigt und kann somit auch zu weiteren Nachforschungen benutzt werden.

Was jedoch den Nachweis von Arsensäure mittelst erwähnter Methode anbelangt, so fand Olsz. dieselbe unzweckmässig, denn er erhielt nur aus Lösungen, die viel Arsensäure enthielten und dazu erst nach längerer Zeit sehr undeutliche Arsenspiegel, die keineswegs einen Aufschluss über die Menge des beziehungsweise in Lösung enthaltenen Arsens auch nur annähernd geben konnten. Aus Lösungen, die nur Spuren Arsensäure enthielten, ist es ihm nie gelungen einen Spiegel zu erhalten. Auch den von Bl. empfohlenen Zusatz von $H^2 SO^3$ oder $H^2 S$ fand Verfasser unpassend, da derselbe Anlass zu Irrungen geben kann, indem sich oft in der erwärmten Röhre gelbe Ringe (As und Schwefelarsen) bilden. Da nun das As in gerichtlich chemischen Untersuchungen gewöhnlich in Form von Arsensäure erhalten wird, hat sich Verf. die Aufgabe gestellt, diese Mängel der Bl.'schen Methode zu beseitigen, was ihm auch durch Nachstehendes gelungen. Anstatt des im Bl.'schen Apparate als negativen Pol angewandten Platinblechs wandte Olsz. einen ganz dünnen Platindraht an und erhielt in verhältnissmässig kurzer Zeit deutliche Arsenspiegel selbst aus solchen Lösungen, die bei Anwendung von Platinblech entweder gar keine, oder nur höchst unkennbare Spiegel lieferten. Die Dichte des Stromes am negativen Pol ist in diesem Falle die Ursache der leichteren Umwandlung der Arsensäure in $As H^3$.

Schliesslich beschreibt Olsz. seinen veränderten, namentlich verkleinerten Apparat, mit Hülfe dessen man im Stande ist, in kurzer Zeit mit aller Gewissheit auch die geringsten Spuren Arsensäure zu entdecken, jedoch nur in dem Falle, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit keinen Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure enthält. Im entgegengesetzten Falle muss man der zu untersuchenden Flüssigkeit einen Tropfen Goldchlorürlösung zusetzen, wobei sich so lange kein Arsenwasserstoff entwickelt, bis die ganze Menge Gold aus der Flüssigkeit ausgeschieden, was aber schon nach Verlauf von wenigen Minuten einzutreten pflegt. Auf diese Weise erhält

man selbst aus Lösungen, die nur minimale Mengen Arsensäure enthalten, ganz deutliche und von gelben (bei der Bl.'schen Methode aus Arsensäure, Schwefel und Schwefelarsen bestehenden) Ringen freie Spiegel. (*Sprawozd. wydz. matem. przyrod. akad. umiej. Krakau 1877.*) *M. D. W.*

Chloroform als Reagens

auf Harnzucker wendet Ach. Caillian an. Zu dem Zwecke schüttelt er 2 Theile des zu untersuchenden Harns mit 1 Theil Chloroform tüchtig um, und überlässt das erhaltene trübe Gemisch so lange der Ruhe, bis sich dasselbe in zwei deutlich erkennbare Schichten theilt. Die obere ist gewöhnlich klar, fast farblos, die untere dickflüssig, klebrig, weisslich. Nun wird die obere Schicht vorsichtig abgegossen und auf dem Wasserbade langsam eingeengt, wobei sich anfänglich eine syrupsdicke Flüssigkeit bildet, die nach einiger Zeit Zucker krystallinisch ausscheidet. Die untere Schicht soll stets vollkommen frei von Zucker sein. Ob jedoch der auf diese Weise erhaltene Zucker von anderen Harnbestandtheilen frei ist, hat Verf. nicht angegeben. (*Czas. Tow. apt. Journ. de Chim. médic. 1877.*) *M. D. W.*

Das Ozonwasser,

das nach der Lender'schen Methode von den Gebrüdern Lenz (früher Krebs, Kroll et Cie.) in Berlin fabricirt wird, haben neuerdings B. Emde und Dunin v. Wąsowicz untersucht und in solchem gefunden: 1) freies Chlor; 2) freie Chlorwasserstoffsäure, aber keine unterchlorige Säure, welche einzelne Analytiker gefunden zu haben glauben. — Weiterhin haben die Verfasser durch viele quantitative, maassanalytisch ausgeführte Analysen mit Entschiedenheit nachgewiesen, dass das besagte Wasser überhaupt gar kein Ozon enthält und seine oxydirende Wirkung lediglich dem Gehalt an freiem Chlor verdankt. — Durch homöopathische Verdünnung des officinellen Chlorwassers ist ein jeder Laie im Stande, sich das Lender'sche Ozonwasser selbst darzustellen. (*Kosmos. Zeitschr. des Kopernikus-Vereines. Lemberg 1877. S. 424—435.*) *M. D. W.*

Vorkommen von Traubenzuckerkrystallen in Droguen.

H. Braun hat zuerst in einer chinesischen Drogue, einer Knolle, nach der Bestimmung von Schroff von Melanthium cochinchinense Lour., Krystalle von Traubenzucker gefunden in den bekannten sternförmig gruppirten Prismen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, sowie Kali auf und geben in letzterer Lösung sofort die Trommer'sche Probe. Endlich fand Braun Traubenzucker in verschiedenen Formen krystallisirt in der Dattel. (*Zeitschr. des Oestr. Apothekervereins. 1878. No. 21.*) *Rdt.*

Pulvis rad. Iridis florent.

scheint in England vielfach verfälscht zu werden, wenigstens berichtet Dr. Russel in Glasgow, dass er Vermischungen desselben mit Arsenik, Stärkemehl, Gyps und Kreide gefunden habe. (*The Chemist & Druggist. August 1878. 334.*) *V. F.*

Der Eucalyptus in Algerien.

Generalconsul Playfair berichtet: „Früher war es unmöglich, dass die Arbeiter in den grossen Eisengruben von Mokta el Hadid während des Sommers die ganze Zeit in der Gegend zubringen konnten. Diejenigen, welche es versuchten, starben, und die Gesellschaft musste die Arbeiter jeden Morgen nach den Minen hin und jeden Abend fortschaffen: jedesmal ein Weg von 33 Kilometern. Von 1868 bis 1870 pflanzte die Gesellschaft mehr als 100,000 Eucalyptusbäume an, und jetzt sind die Arbeiter im Stande, das ganze Jahr hindurch am Platze ihres Werkes zu bleiben.“

Nach Professor Samuel Lockwood verdient Eucalyptus globulus seinen Namen „Fieberbaum“ (als Schutzmittel) mit Recht. Sein schnelles Wachsthum muss dem Boden viel Wasser entziehen, und auch sein Terpenthingeruch muss von Einfluss sein, da dieser Geruch jedenfalls mit Ozonentwickelung in der Luft im Zusammenhange steht. Welches auch die gesundheitlichen Wirkungen des Eucalyptus sein mögen, die Thatsache ist erwiesen, dass Gegenden in Italien, die früher wegen Malaria unbewohnbar waren, durch Anbau dieses Baumes bewohnbar geworden sind. (*American Journal of Pharmacy. Vol. L. 4. Ser. Vol. VIII. 1878. pag. 312.*) *R.*

C. Bücherschau.

Zeitschrift für Untersuchung von Lebensmitteln und Verbrauchs-Gegenständen. Herausg. von Dr. Max Biechele, unter Mitwirkung von O. Dietzsch-Zürich, B. Kohlmann-Leipzig, Fr. Krappe jun.-Weimar, A. v. Lösecke-Hildburghausen, H. Thoma-Mannheim, M. Wiedemann-Bayreuth etc. 1. Jahrgang. No. 1—3. Eichstätt und Stuttgart.

Die Zeitschrift will, nach dem Prospecte, die wirklich practischen Erfahrungen auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen sammeln und als Organ des Meinungsaustausches über alle einschlagenden Fragen dienen und zwar speciell im pharmaceutischen Interesse. Zu diesem Behufe wird die Zeitschrift die einschlägigen amtlichen Erlasse und Vereinsnachrichten (von pharmaceutischen Untersuchungsbüreaus) bringen, practische und sichere Untersuchungsmethoden, gerichtliche Verhandlungen wegen Fälschungen etc. etc. ihren Lesern vorführen.

Sicherlich ist ein derartiges Unternehmen von dem deutschen Apothekerstande, welcher vor Allen mitberufen ist, die Lebensmittelverfälschung bekämpfen zu helfen, nur mit Freuden zu begrüssen.

Die vorliegenden 3 Nummern enthalten eine Anzahl Originalartikel, sowie Referate aus verschiedenen Fachzeitungen.

In einem Artikel über Untersuchung der Milch in Weimar wird angegeben, dass man sich zur Bestimmung des Rahmgehaltes des Cremometers bediene und von einer Milch mindestens 10 % Rahm verlange. Den durch den Cremometer erhaltenen Zahlen jedoch irgend welchen Werth beizulegen, möchte durchaus nicht zu rathen sein, da nachgewiesenermaassen mit Wasser verdünnte Milch ihren Rahm rascher und vollständiger absondert als unverdünnte.

In No. 3 der Zeitschrift befindet sich ein Auszug aus dem Annoncentheil einer Brauerzeitung, in welchem allerlei Bierverbesserungsmittel empfohlen werden. Sicherlich ist es ein Fehler, dass die Organe des Braugewerbes derlei Annoncen aufnehmen, eben sowenig sollte aber auch die Redaction der hier besprochenen Zeitschrift dulden, dass ihre eigene Verlagsbuchhandlung unter dem Titel „empfehlenswerthe Werke für Untersuchungen der Nahrungsmittel“ etc. etc. solche erbärmliche Schmierwerke wie „Löffler, enthüllte Fälschungen der Nahrungsmittel und Wirthschaftsbedürfnisse“ annoncirt. Zur Charakteristik des Löffler'schen Buches bemerke ich, dass in demselben Milchzucker als Verfälschungsmittel des Rohrzuckers aufgeführt ist.

Dresden. Dr. *E. Geissler.*

Untersuchungen von Lebensmitteln und Verbrauchsgegenständen. Von Dr. **Fritz Elsner**, Apotheker in Schönfeld-Leipzig. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1878. Preis 80 ₰.

Das mit grosser Verschwendung von Papier und äusserst opulent gedruckte (der eigentliche Text beginnt erst auf der 5. Seite) 30 Seiten umfassende Werk referirt über die im Laboratorium des Leipziger Vereins gegen Verfälschung der Lebensmittel ausgeführten Untersuchungen; dieselben erstreckten sich auf Bier, Wein, Cacao und Chocolade, Kaffee, Thee und Gewürze, Butter, Mehl und Brod, Wurst, Diverse. Das Schriftchen bezeichnet sich als Beitrag zur Frage der Lebensmittel-Verfälschung; diesen Zweck mag es recht wohl erfüllen, etwas Neues für die Apotheker und Chemiker enthält es aber nicht.

Verf. plaidirt eifrig, gewiss im Sinne aller hierbei betheiligten Chemiker, für Anwendung gleicher Untersuchungsmethoden und Normativzahlen; für Butter wünscht er letztere auf 88 (Hehner'sche Methode) festgestellt zu wissen, da es nur ein Mangel von fleissigem Auswaschen sei, wenn in guter Kuhbutter höhere Procentzahlen gefunden würden. — Was Verf. bei den Gewürzen über die indirecte Bestimmung des Extracts sagt, ist unverständlich, denn Verf. wird doch selbst nicht glauben, dass wenn beispielsweise von Zimmt direct 10 %, indirect aber 28 % gefunden werden, dieses Plus von 18 % ätherisches Oel sei.

Ueber Cacao und Chocolade wird auf acht Seiten berichtet; es sind 43 verschiedene Proben untersucht worden und den Grund, diese beiden Artikel eingehender zu behandeln, mag wohl die bekannte und von oben genanntem Vereine hartnäckig verfolgte van Houten'sche Affaire gegeben haben. Ueber dieselbe ist in allen Zeitungen so viel für und wider geschrieben worden, dass es nicht nöthig ist, weiter darauf zurück zu kommen, aber gerade bezüglich der „Chocolade" werden wir wohl Hager Recht geben müssen, wenn derselbe immer und immer wieder darauf hinweist, dass es vor allen Dingen nöthig sei, den Begriff „Nahrungsmittel" genau festzustellen, ehe man von Verfälschung derselben reden könne.

Dresden. *G. Hofmann.*

Illustrirtes Lexicon der Verfälschungen der Nahrungsmittel und Getränke, der Colonialwaaren und Manufacte, der Droguen, Gewerblichen und Landwirthschaftlichen Producte, Documente und Werthzeichen und die Erkennungsmittel ihrer Aechtheit und Fälschung. Von Dr. **Herm. Klencke.** Mit vielen in den Text gedruckten Abbildungen. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Leipzig 1878. Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber.

Das Werk ist die zweite Auflage eines 1858 herausgekommenen Buches, das nach Arthur Hill Hassal und A. Chevalier von demselben Verfasser bearbeitet war. Titel und Anordnung dieser ersten Auflage waren etwas anders als in der jetzigen Auflage, welche in ca. acht monatlichen Lieferungen erscheinen soll und in welcher das Material lexicographisch geordnet ist.

Die vorliegenden beiden Hefte besprechen bereits eine sehr grosse Anzahl der verschiedensten Körper und deren Prüfung, nicht nur nach chemischen Grundsätzen, sondern auch nach Aussehen, Geruch, Geschmack und dergl. Es sind besonders solche Methoden, welche auch der Laie leicht ausführen kann, berücksichtigt, so bei den Artikeln über Austern, über Eier etc. Auch practische Vorschriften finden sich vielfach, z. B. zur Bereitung von Tinte. Bei Angabe der Verfälschungen, welchen die verschiedenen Körper unterliegen, hätten wohl einige Angaben der ersten Auflage ausgeschlossen werden sollen. Fälschungen der Butter mit essigsaurem und kohlensaurem Blei dürften heute kaum mehr vorkommen, auch früher wird es wohl bei einzelnen Versuchen dieser Art bewendet haben.

Die Angabe, dass Bariumoxyd mit Strontiumoxyd verfälscht werde, hat, des Preises beider Stoffe halber, wenig Wahrscheinlichkeit.

Bei den Prüfungen der chemischen Präparate sind nicht immer die neuesten, einfachsten und besten Methoden angegeben. Grosse Sorgfalt scheint dagegen auf die genaue Reproduction der mikroskopischen Bilder, mit welchen das Werk sehr reich ausgestattet ist, verwandt worden zu sein. Die Verlagsbuchhandlung hat für die elegante Herstellung dieser Abbildungen sowohl, als des ganzen Werkes Sorge getragen.

Dresden. Dr. *E. Geissler.*

Lehrbuch der Chemisch-Analytischen Titrirmethode für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc. von Friedrich Mohr, Dr. der Philosophie und Medicin, Professor der Pharmacie an der Universität Bonn. Fünfte durchaus umgearbeitete Auflage. Braunschweig 1878. Friedrich Vieweg & Sohn.

Die Maassanalyse hat sowohl für die technische, als selbst für die rein wissenschaftliche Chemie eine grosse Bedeutung gewonnen. Sie erlaubt die Ausführung mancher Bestimmungen mit einer Schärfe, Genauigkeit und Schnelligkeit, wie sie der Gewichtsanalyse oft nicht möglich sind. Daran, dass die Maassanalyse diese hohe Stellung einnimmt, hat der Verfasser dieses Werkes einen bedeutenden Antheil, sowohl in Bezug auf die Methoden als in Bezug auf die zur Ausführung nöthigen Instrumente und Apparate sind von ihm ganz wesentliche Entdeckungen und Erfindungen gemacht worden. Zur Ausbreitung und allgemeinen Einführung der Maassanalyse hat Friedrich Mohr gleichfalls viel beigetragen durch die Herausgabe seines Lehrbuchs der Titrirmethode, welches im Jahre 1855 zuerst erschien und jetzt in fünfter Auflage vorliegt. Es ist dieses Werk ohne Zweifel das beste und vollkommenste Lehrbuch der Titrirmethode, welches wir besitzen. Auch diese neue Auflage ist mit derselben Sorgfalt und mit derselben genauen Berücksichtigung aller neuen Entdeckungen auf dem Gebiete der Maassanalyse bearbeitet worden, wie die vorhergehenden.

Die Eintheilung des Werkes ist die alte geblieben. Zuvörderst werden die Instrumente besprochen, sodann die einzelnen Methoden und zwar sind alle Analysen, welche nach derselben Methode ausgeführt werden, zusammengestellt.

Den Schluss macht der angewandte Theil, dieser erscheint am meisten vermehrt; insbesondere für diejenigen, welche sich mit handelschemischen Untersuchungen beschäftigen, oder Stoffe nach den Resultaten solcher Analysen kaufen, ist dieser Abschnitt hochwichtig.

Nur Eines sei zu rügen gestattet. Der Verfasser sagt in der Vorrede zur 5. Auflage: „Man kann mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass die Titrirmethode in ihren wesentlichen Theilen bereits abgeschlossen ist“; in der Einleitung des Lehrbuchs aber sagt er: „Die Titrirmethode ist noch in lebhafter Entwickelung, jeder Tag bringt neue Bereicherungen“.

Dieser letztere Satz steht bereits in der Einleitung der zweiten Auflage, da nun aber die Einleitung eines Werks eben, sofern sie nicht einen geschichtlichen Ueberblick giebt, von dem neuesten Standpunkt der Wissenschaft aus geschrieben sein soll, so hat dieser Satz, wenn anders derjenige der Vorrede wahr spricht, keine Berechtigung mehr.

Dresden. Dr. *E. Geissler.*

Von „Der Leib des Menschen, Vorträge für Gebildete über Anatomie, Physiologie u. Diätetik von Prof. med. C. Reclam. 2. Aufl. Stuttgart“ liegen jetzt Lieferung 3 bis 10 vor.

Lieferung 3 betrachtet kritisch das Verhältniss von Mensch und Affen und kommt zum Schluss, dass wenn auch die niedrigsten Affenarten von den höchstentwickelten in vieler Beziehung als weiter entfernt stehend anzusehen sind als Letztere von den auf niedrigster Culturstufe befindlichen Menschen, die Abweichungen zwischen Affe und Mensch dennoch so bedeutend sind, dass von Abstammung des Einen von dem Andern keine Rede sein könne.

Wohl aber nimmt der Verf. mit Zuversicht an, dass ähnlich wie vom Pferd die Stammes-Eltern erst über ein Jahrzehnt bekannt sind, die verhältnissmässig noch so wenig durchforschten oberen Erdschichten auch noch Reste eines gemeinschaftlichen Stammvaters vom Menschen und Affen in sich bergen werden.

Mit Interesse wird Jeder lesen, was dabei über den Atavismus, die überspringende Vererbung, gesagt ist.

Weiter wird dann das Gehirn und Rückenmark behandelt; darauf das Nervenleben, wobei namentlich die hochwichtige Rolle, die der nervus vagus und sympathicus bei den automatischen Vorgängen der Verdauung und Neubildung im menschlichen Körper spielen, eingehend erörtert wird.

Bis zum Schluss der siebenten Lieferung wird dann noch der Tastsinn und der Gesichtssinn im Besondern abgehandelt.

Im Uebrigen hat der Verf., was gerade bei den vorliegenden Betrachtungen nicht immer leicht war, die richtige Grenze einer wissenschaftlich genauen und doch populären Darstellung einzuhalten verstanden und nie verfehlt, practische Nutzanwendungen oder Rückschlüsse für eine rationelle Gesundheitslehre einzuschalten.

Heft 8 bis 10 handeln über das Gehörorgan und dessen Thätigkeit, sowie über Sprache und Gesang und die denselben dienenden Organe.

In klarer Darstellung sind alle einzelnen Theile des complicirten Gehörorgans beschrieben und ihre lange Zeit verschiedenartig gedeuteten Functionen geschildert; ebenso auch die, erst durch die verfeinerte, mikro-

skopische Untersuchung der Neuzeit vollkommen aufgedeckten besondern Endigungen der Nervenfäden, die in dem sogenannten Corti'schen Organe die Ueberführung der Schallwellen zu bewussten Gehörseindrücken vermitteln.

Auch die Stimmwerkzeuge haben Stoff zur mikroskopischen Betrachtung abgegeben, so namentlich in den einen Theil des Organes auskleidenden Flimmerzellen, deren borstenförmige Enden durch ihre automatischen, einem wogenden Aehrenfeld zu vergleichende Bewegung, eingeathmete Staubtheilchen wieder in die Höhe befördern.

In eingehender Weise zeigt der Verf., wie die Athemwerkzeuge in der Art einer Zungenpfeife für Sprache und Gesang dienen, wobei Lunge und Luftröhre den Blasebalg und das Anblaserohr vorstellen, der Kehlkopf als eigentlich tönendes Instrument eine Einstellung für Höhe und Tiefe vermittelt und Schlund, Mundhöhle und Nase die Klangfarbe hervorbringen.

Bei der näheren Betrachtung von Gesang und Sprache zeigt er, dass beim Sprechen drei verschiedene geistige Thätigkeiten in uns vorgehen: Erstens das Entstehen der Vorstellung oder des Sinneseindruckes, zweitens die Erinnerung an die für dieselbe gebräuchliche Bezeichnung oder Ausdruck, drittens aber der Willensanstoss an die, die Sprachwerkzeuge erregenden Nerven.

Aus der klinischen Beobachtung führt er Fälle an, in denen je eine dieser Fähigkeiten vorübergehend oder dauernd versagte und in deutlichster Weise ihre Consequenzen wahrnehmen liess.

Die Diätetik des Kehlkopfes, ebenso wie die des Gehörorganes bringt des Beherzigenswerthen viel und die dem Werk zur besondern Zierde gereichende Ausstattung mit bildlichen Darstellungen führt auch den Neuling mit Leichtigkeit in die Materie ein, so dass man nach wie vor dem Werkchen nur eine recht weite Verbreitung wünschen kann.

Jena. Dr. *Emil Pfeiffer.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von Professor Dr. J. Lorscheid. 7. Auflage. Herder'sche Verlags-Handlung zu Freiburg im Breisgau.

Wir hatten bereits früher (dies Archiv 211, 95) Gelegenheit, Lorscheid's organische Chemie einer lobenden Besprechung unterziehen zu können, und freuet es uns desshalb umsomehr, das damalige günstige Urtheil auch auf die anorganische Chemie desselben Herrn Verfassers ausdehnen zu dürfen. Mehr wie alles andere spricht hierfür auch der, bei wissenschaftlichen Werken leider nicht häufige Erfolg einer siebenmaligen Auflage innerhalb des kurzen Zeitraumes von 8 Jahren.

In der Einleitung des circa 300 Seiten gr. 8° starken Werkes giebt Lorscheid zunächst kurze, exacte Erklärungen der Ausdrücke: Materie, Element, Affinität, Atom, Molecül, Verbindungsgewicht u. s. w., behandelt dann im 1. Theile die Metalloïde, klassificirt nach ihrer Werthigkeit, darauf im 2. Theile die Metalle.

Letztere theilt der Verfasser ein in: A. Leichte Metalle, mit den Unterabtheilungen Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der eigentlichen Erden, B. Schwere Metalle, die wieder zerfallen in unedle und edle Metalle und nach der Reihenfolge ihrer Werthigkeit behandelt

werden. Etliche industrielle Processe sind an den betreffenden Stellen geschickt eingeflochten z. B. Glasfabrication bei Natrium, Photographie bei Silber, Keramik bei Aluminium.

Den Schluss des Werkes bilden ein Anhang über Stöchiometrie, Maassanalyse, Maasse und Gewichte, sowie verschiedene Tabellen, enthaltend die Atom- und Moleculargewichte, Schmelz- und Siedepunkte, specifische Wärme u. s. w. der Elemente.

Der klaren, leicht verständlichen Sprache steht ebenbürtig die äussere Ausstattung des Buches in Bezug auf Druck, Papier und die äusserst zahlreichen, in den Text gedruckten Abbildungen zur Seite.

Wir empfehlen das instructive Werk desshalb aufs Beste.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Repetitorium der anorganischen Chemie nach dem Lehrbuche von Professor Lorscheid. Bearbeitet von Dr. Ferd. Schramm. Herder'sche Verlagshandlung zu Freiburg im Breisgau.

Dieses sogenannte Repetitorium ist weiter nichts als eine Sammlung von Fragen, die sich an Lorscheid's vorzügliches Lehrbuch anlehnt und deren Beantwortung sich aus demselben Werke ergiebt. Um dem Leser einen Einblick in das Verfahren des Verfassers zu geben, mögen hier einige Fragen erwähnt sein. So heisst es über Natrium:

Worin stimmt es mit dem K überein?
Wie wird Na HO dargestellt?
Wie ist die Formel für das schwefelsaure Natron?
Aus was lässt es sich darstellen? U. s. w.

Eine Anzahl Fragen mit kleinerem Druck soll für Geübtere berechnet sein.

Es mag ja am Ende ganz bequem sein für einen Lehrer, der vielleicht zur ausgiebigen Fragestellung das Gebiet selbst nicht hinreichend beherrscht, eine solche Eselsbrücke in die Hand gedrückt zu bekommen, sonst sehen wir keinen Zweck für dieselbe. Besonders können wir nicht die Ansicht des Herrn Verfassers theilen, wenn er im Vorwort emphatisch sagt: „Fruchtbringend für den Schüler ist nur der Unterricht, der im Gedächtnisse wurzelt, wie ein Baum in gutem Boden", und dieses „Wurzeln im Gedächtnisse" eben in Folge seines katechetischen Verfahrens erwartet. Wir sind unbedingt der Ueberzeugung, dass bei der Chemie, wie bei keinem zweiten Fache die Autopsie nothwendig ist und dass sie nicht so sehr Sache des Gedächtnisses, wie des Verstandes ist. Hat der Schüler selbst gesehen und selbst gearbeitet, und beherrscht der Lehrer sein Gebiet, dann sitzt das einmal Begriffene fest und dann bedarf es keiner Fragesammlungen, die in den Händen des Schülers zum mechanischen Auswendiglernen dressiren, für den tüchtigen Lehrer überflüssig sind.

Wir glauben desshalb, der Herr Verfasser hätte sich seine, allerdings nicht schwierige, Arbeit ersparen können.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

Register

über die Bände 12 und 13 der dritten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1878.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

I. Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

H.

I.

N.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

II. Bücherschau.

III. Autorenregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

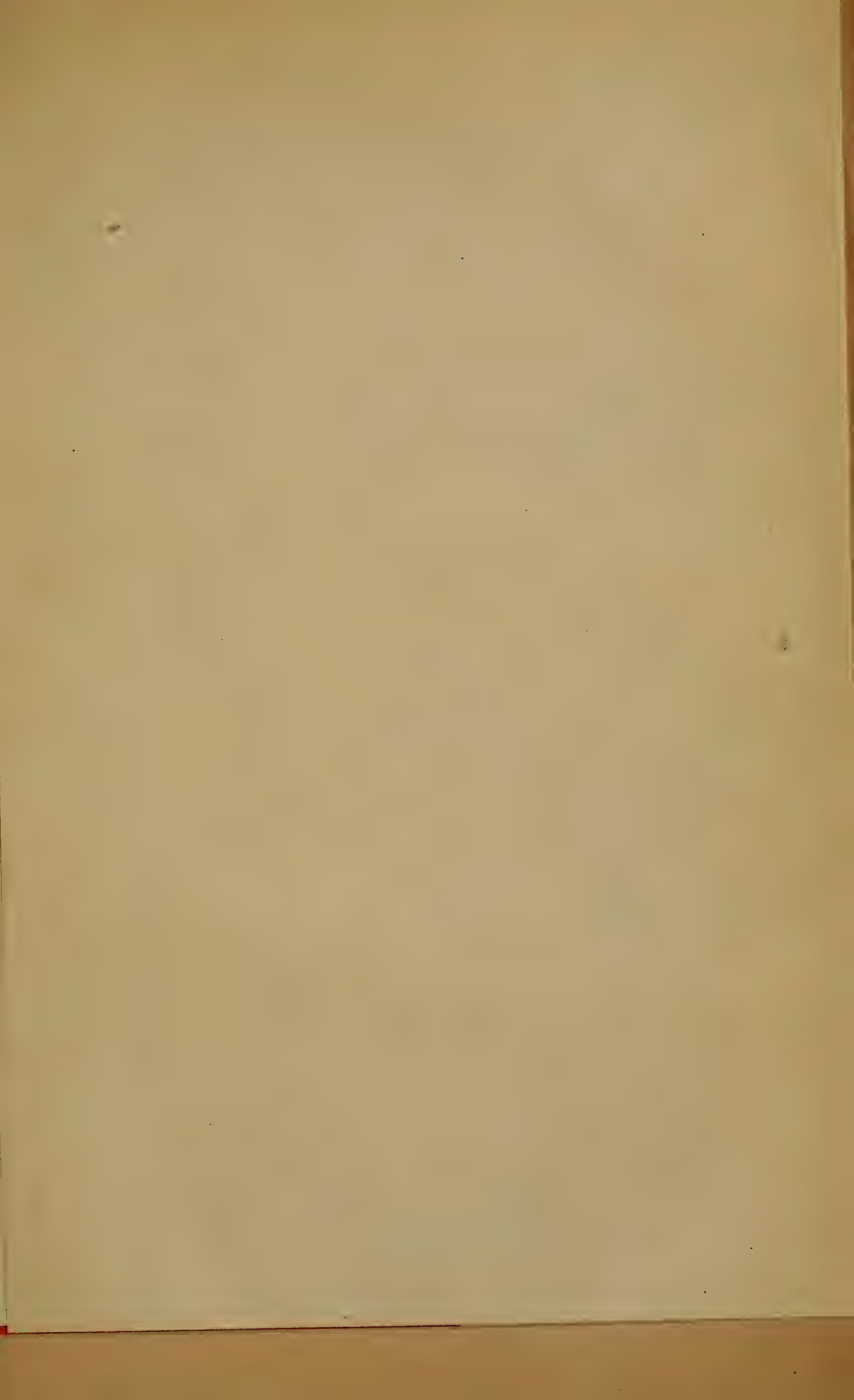
I.

K.

L.

Z.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.



Verbreitungs-Bezirke der off. Cinchonen in Süd-Amerika.

